

**Житомирський державний університет імені Івана Франка**

На правах рукопису

УДК 621.794.4: 546.681'86/19

**ЧЕРНЮК Олександр Сергійович**

**ВЗАЄМОДІЯ GaSb ТА GaAs З ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ  
HNO<sub>3</sub>–HNaI–ОРГАНІЧНА КИСЛОТА**

02.00.01 – неорганічна хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

**Науковий керівник:**

Томашик Василь Миколайович  
доктор хімічних наук, професор

Житомир – 2006

## ЗМІСТ

	Стор.
<b>ВСТУП</b>	6
<b>РОЗДІЛ 1. ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУК З ТРАВІЛЬНИМИ КОМПОЗИЦІЯМИ <math>\text{HNO}_3\text{--HNaI}</math></b>	
(Літературний огляд)	12
1.1. Теоретичні основи хімічного травлення напівпровідникових матеріалів	12
1.2. Хімічне розчинення напівпровідникових сполук типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ в хлоридній та нітратній кислотах	15
1.3. Хімічне травлення напівпровідникових сполук $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ в водних розчинах $\text{HNO}_3\text{--HCl}$	26
1.4. Травильні композиції на основі сполук броду для обробки напівпровідникових матеріалів $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$	35
1.5. Фізико-хімічні властивості GaSb та GaAs	44
Висновки з літературного огляду	45
<b>РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ</b>	47
2.1. Попередня обробка поверхні напівпровідників перед хімічним травленням	47
2.2. Дослідження швидкості розчинення напівпровідників	50
2.3. Оптимізація складу травника за допомогою математичного планування експерименту	55
2.4. Вимірювання електродних потенціалів саморозчинення	60
2.5. Мікроструктурні дослідження	62
2.6. Профілометрія поверхні напівпровідників	62
2.7. Вихідні матеріали	63
<b>РОЗДІЛ 3. КІНЕТИКА ТА МЕХАНІЗМ ПРОЦЕСУ РОЗЧИНЕННЯ GaSb та GaAs В ВОДНИХ РОЗЧИНАХ <math>\text{HNO}_3\text{--HCl}</math> ТА <math>\text{HNO}_3\text{--HCl}</math>–РОЗЧИННИК</b>	64
3.1. Травлення GaSb в водних розчинах $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ та $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –розчинник	64

3.1.1. Взаємодія галій стибіду з водними розчинами $\text{HNO}_3\text{--HCl}$	65
3.1.2. Хімічне травлення GaSb в розчинах $\text{HNO}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$	67
3.1.3. Травлення GaSb в водних розчинах системи $\text{HNO}_3\text{--HCl--оксалатна кислота}$	72
3.1.4. Дослідження процесу розчинення GaSb в водних розчинах $\text{HNO}_3\text{--HCl--цитратна кислота}$	75
3.1.5. Взаємодія GaSb з водними розчинами $\text{HNO}_3\text{--HCl--тарtratна кислота}$	79
3.1.6. Дослідження взаємодії GaSb з водними розчинами $\text{HNO}_3\text{--HCl--ацетатна кислота}$	83
3.1.7. Взаємодія GaSb з водними розчинами $\text{HNO}_3\text{--HCl--лактатна кислота}$	87
3.2. Взаємодія GaAs з водними розчинами $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ та $\text{HNO}_3\text{--HCl--розчинник}$	93
3.2.1. Хімічне травлення GaAs водними розчинами $\text{HNO}_3\text{--HCl}$	93
3.2.2. Взаємодія GaAs з розчинами $\text{HNO}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$	95
3.2.3. Дослідження взаємодії GaAs з водними розчинами $\text{HNO}_3\text{--HCl--ацетатна кислота}$	97
3.2.4. Взаємодія GaAs з водними розчинами $\text{HNO}_3\text{--HCl--цитратна кислота}$	100
3.2.5. Травлення GaAs в водних розчинах $\text{HNO}_3\text{--HCl--тарtratна}$ (лактатна, оксалатна) кислота	103
Висновки до розділу 3	105
<b>РОЗДІЛ 4. КІНЕТИКА І МЕХАНІЗМ ПРОЦЕСУ РОЗЧИНЕННЯ GaSb ТА GaAs В ВОДНИХ РОЗЧИНАХ <math>\text{HNO}_3\text{--HBr}</math> ТА <math>\text{HNO}_3\text{--HBr--ОРГАНІЧНА КИСЛОТА}</math></b>	107
4.1. Взаємодія GaSb з розчинами системи $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ та $\text{HNO}_3\text{--HBr--органічна кислота}$	107
4.1.1. Дослідження взаємодії галій стибіду з водними розчинами $\text{HNO}_3\text{--HBr}$	107

4.1.2. Хімічне травлення GaSb в розчинах $\text{HNO}_3\text{--HBr--H}_2\text{O}$	109
4.1.3. Взаємодія GaSb з водними розчинами $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –ацетатна кислота	113
4.1.4. Взаємодія GaSb з водними розчинами $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –оксалатна кислота	115
4.1.5. Хімічне травлення GaSb в водних розчинах $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –тарtratна кислота	117
4.1.6. Взаємодія GaSb з водними розчинами $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –цитратна кислота	119
4.1.7. Хімічне травлення GaSb в водних розчинах $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –лактатна кислота	121
4.2. Взаємодія GaAs з водними розчинами $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ та $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –органічна кислота	123
4.2.1. Хімічне травлення галій арсеніду в водних розчинах $\text{HNO}_3\text{--HBr}$	123
4.2.2. Взаємодія GaAs з розчинами $\text{HNO}_3\text{--HBr--H}_2\text{O}$	124
4.2.3. Травлення GaAs в водних розчинах $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –тарtratна кислота	127
4.2.4. Взаємодія GaAs з водними розчинами $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –оксалатна кислота	129
4.2.5. Взаємодія GaAs з водними розчинами $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –ацетатна кислота	132
4.2.6. Хімічне розчинення GaAs в водних розчинах $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –лактатна кислота	134
4.2.7. Травлення GaAs в водних розчинах $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –цитратна кислота	136
Висновки до розділу 4	138
<b>РОЗДІЛ 5. ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ GaSb ТА GaAs З СУМІШАМИ <math>\text{HNO}_3\text{--HCl}</math>–РОЗЧИННИК (обговорення результатів)</b>	140

5.1. Характеристика розчинення монокристалічного GaSb в водних сумішах $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –розчинник	140
5.2. Характеристика розчинення монокристалічного GaAs в водних сумішах $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –розчинник	146
5.3. Особливості розчинення GaSb та GaAs в бромвиділяючих водних розчинах $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –розчинник	148
5.4. Вплив вмісту води на розчинення GaSb та GaAs в водних розчинах $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}$ –розчинник	156
5.5. Компенсаційний ефект в кінетиці хімічного розчинення GaSb та GaAs	159
5.6. Хімічні перетворення при розчиненні GaSb та GaAs в водних розчинах $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}$ –розчинник	162
5.6.1. Хімічні перетворення в водних розчинах $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}$ –розчинник	162
5.6.2. Хімічна взаємодія GaSb та GaAs з травильними композиціями $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}$ –розчинник	163
5.6.3. Особливості взаємодії арсенідів і антимонідів з розчинами окисників	167
5.7. Вибір та оптимізація складів травильних композицій $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}$ –розчинник для хімічної обробки поверхні GaSb та GaAs	170
Висновки до розділу 5	174
<b>ВИСНОВКИ</b>	176
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b>	178

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Сучасна напівпровідникова техніка у великій мірі базується на напівпровідникових сполуках типу  $A^{III}B^V$ . Зокрема, GaAs та GaSb широко застосовуються для виготовлення оптоелектронних приладів, лавинних фотодіодів, лазерів, інтегральних мікросхем, фотоприймачів інфрачервоного випромінювання, високотемпературних випрямлячів, транзисторів, сонячних батарей та багатьох інших. Напівпровідникові пластини, призначені для формування виробів мікроелектроніки, повинні бути досконалими за атомною структурою і мати високу геометричну точність. У планарній технології всі елементи напівпровідникових приладів створюються в приповерхневій області підкладки, тому якість і стан поверхні пластини мають важливе значення. Одержання високоякісної поверхні напівпровідникових підкладок, максимально досконалих за структурою, геометрією і однорідних за хімічною природою та чистотою вимагає чіткого контролю над процесами хіміко-механічного та хіміко-динамічного полірування і є однією з найбільш актуальних проблем сучасного напівпровідникового матеріалознавства.

Для хімічної обробки напівпровідників типу  $A^{III}B^V$  найчастіше використовуються галогенвмісні суміші, однак вони мають недоліки: вони або не універсальні, або мають небажану швидкість травлення, або ж дуже токсичні. Серед таких травників найбільш поширені розчини бром у метанолі, які характеризуються досить високою поліруючою здатністю і вважаються одними з найбільш універсальних, але значна токсичність їх компонентів спонукає вести пошук нових, менш токсичних галогенвмісних та галогенвиділяючих травильних композицій. При цьому необхідно створювати нові і вдосконалювати вже існуючі технології хімічної і хіміко-механічної обробки вказаних матеріалів, розробляти травники для полірування пластин з відповідною швидкістю знімання матеріалу, нерівністю поверхні та іншими параметрами. Проте використання таких травників, вдосконалення технології обробки поверхні, а також вивчення

механізму та кінетики розчинення напівпровідників стримується недостатньою кількістю систематичних і комплексних робіт в цій області.

До постановки даного дослідження питання хімічного розчинення GaSb та GaAs носили переважно емпіричний характер, не враховувався зв'язок кінетики розчинення з механізмом полірування та вибором поліруючих травників, не були досліджені також гідродинамічні умови проведення процесів, не враховувались особливості хімічної взаємодії вказаних напівпровідників із складовими компонентами травильної суміші.

Попередні експерименти показали перспективність використання для різних етапів обробки GaSb та GaAs хлорвиділяючих та бромвиділяючих розчинів на основі нітратної кислоти, які володіють невисокою швидкістю травлення. Тому необхідно було більш детально вивчити процеси хімічної взаємодії цих матеріалів з травильними композиціями  $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}$ –розчинник.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана згідно з планами наукових досліджень Житомирського державного університету ім. Івана Франка за тематикою „Дослідження характеру взаємодії напівпровідникових сполук типу  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  з розчинами кислот” в рамках договору про науково-технічне та науково-педагогічне співробітництво Житомирського державного університету ім. Івана Франка та Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, зокрема, за держбюджетними темами “Комплексні дослідження електронних явищ в матеріалах та структурах інфрачервоної фотоелектроніки” (2002-2006 рр., № держреєстрації 0102U001678) та “Фізико-технологічні дослідження напівпровідникових матеріалів та систем інфрачервоної мікрофотоелектроніки” (2003-2005 рр., № держреєстрації 0103U000363), одним з виконавців яких був автор дисертаційної роботи.

**Метою дисертаційної роботи** є встановлення характеру фізико-хімічної взаємодії GaSb та GaAs з водними розчинами  $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}$ –розчинник, побудова відповідних діаграм Гіббса, встановлення концентраційних меж розчинів за характером їх дії на поверхню напівпровідника, дослідження швидкості та визначення механізму розчинення, побудова концентраційних залежностей потенціалів саморозчинення електродів з Ga, Sb та GaSb в

досліджуваних травильних розчинах, оптимізація складів поліруючих травильних композицій і створення методик та вибір режимів обробки їх поверхонь розробленими травниками.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати наступні **завдання**:

- дослідити концентраційні і температурні залежності швидкості розчинення та встановити основні закономірності фізико-хімічної взаємодії GaSb та GaAs з водними розчинами  $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}$ –розчинник з використанням *методу диску, що обертається*;

- побудувати поверхні рівних швидкостей розчинення (діаграми Гіббса) для GaSb та GaAs із застосуванням *математичного планування експерименту (метод симплексних ґраток Шеффе)*, встановити концентраційні границі поліруючих і неполіруючих розчинів в досліджуваних системах та вплив на них природи розчинника;

- експериментально *методом вимірювання електродних потенціалів* визначити потенціали саморозчинення електродів з Ga, Sb та GaSb в розчинах досліджуваних травильних композицій і побудувати їх концентраційні залежності з використанням *математичного планування експерименту на симплексах*;

- дослідити стан утворюваної після хімічної обробки GaSb та GaAs поверхні *методами металографічного аналізу* із застосуванням цифрової відеокамери та *профілографічного аналізу* для вимірювання її шорсткості;

- визначити вплив гідродинамічних умов на взаємодію розроблених травильних композицій з GaSb та GaAs і якість полірованої поверхні з використанням *установки, в якій реалізуються гідродинамічні умови диску, що обертається*;

- оптимізувати склади травильних композицій для хіміко-динамічного полірування і хімічного травлення поверхонь GaSb та GaAs та розробити методики і режими хімічної обробки поверхні кристалів вказаних напівпровідникових матеріалів.



**Об'єктом дослідження** є взаємодія напівпровідникових сполук типу  $A^{III}B^V$  з рідким активним середовищем, а **предметом дослідження** – взаємодія GaSb і GaAs з хлорвиділяючими та бромвиділяючими травильними композиціями  $HNO_3-HCl(HBr)$ –розчинник.

### **Наукова новизна одержаних результатів**

1. Досліджено швидкість і встановлено механізм розчинення GaAs та GaSb в розчинах 12 потрібних систем  $HNO_3-HCl(HBr)$ –розчинник. Побудовано 21 поверхня однакових швидкостей травлення (діаграм Гіббса) з виділенням в кожній системі областей поліруючих розчинів.

2. Встановлено вплив окисника і розчинника на швидкість хімічного травлення, поліруючі властивості розчинів та якість полірованої поверхні GaSb і GaAs та оптимізовано склади травильних композицій для хімічного полірування вказаних напівпровідникових матеріалів.

3. За результатами експериментальних вимірювань електродних потенціалів з використанням математичного планування експерименту на симплексах побудовані концентраційні залежності потенціалів саморозчинення електродів з Ga, Sb та GaSb в розчинах досліджуваних травильних систем.

4. Встановлено існування компенсаційної залежності в кінетиці хімічного травлення GaSb і GaAs. Висловлено припущення, що така залежність повинна існувати і в кінетиці хімічного травлення напівпровідникових сполук інших класів.

### **Практичне значення одержаних результатів**

1. Встановлено концентраційні інтервали водних розчинів  $HNO_3-HCl(HBr)$ –розчинник, що можуть бути використані для поліруючого травлення GaSb та GaAs.

2. Для полірування напівпровідникових сполук GaAs та GaSb вперше запропоновано використовувати бромвиділяючі травильні композиції на основі нітратної кислоти, що характеризуються великими швидкостями розчинення та високою поліруючою здатністю.

3. Оптимізовано склади поліруючих та селективних травильних композицій, розроблено методики і режими хімічного полірування та селективного травлення GaSb та GaAs при виготовленні напівпровідникових приладів. Розроблені травильні композиції успішно використовуються в науково-дослідницькій практиці в наукових лабораторіях ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України.

**Особистий внесок здобувача.** Здобувач самостійно під безпосереднім керівництвом канд. хім. наук Томашик З.Ф. та канд. хім. наук Кусяк Н.В. згідно із вказівками наукового керівника провів основні експериментальні дослідження, які полягають у визначенні концентраційних залежностей швидкості розчинення від вмісту компонентів травильної системи, встановленні кінетичних закономірностей процесів розчинення напівпровідникових пластин, визначенні концентраційних границь поліруючих, селективних і неполіруючих розчинів та шорсткості поверхні та встановленні існування компенсаційної залежності при дослідженні кінетичних закономірностей. Вимірювання електродних потенціалів саморозчинення електродів з Ga, Sb та GaSb в розчинах досліджуваних травильних систем здійснювалось спільно з канд. хім. наук Грицівим В.І. Постановка задачі, планування експериментів, обговорення результатів досліджень, їх інтерпретація та формулювання висновків проведено спільно з канд. хім. наук Томашик З.Ф. та науковим керівником.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи доповідалися та обговорювалися на наступних конференціях: 1) 6-th International Conference “Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics”. 2002, Kiev, Ukraine; 2) I Всеросійська конференція “Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах”. 2002, Воронеж, Росія; 3) IX Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок. 2003, Івано-Франківськ, Україна; 4) IX наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2003”, 2003, Львів, Україна; 5) Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. 2003, Київ, Україна; 6) Конференція молодих вчених та аспірантів “ІЕФ’2003”. 2003, Ужгород, Україна; 7) XVI Українська конференція з неорганічної хімії. 2004, Ужгород, Україна.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 14 друкованих робіт, в тому числі 7 статей та 7 тез наукових доповідей.

**Об'єм роботи.** Дисертаційна робота викладена на 193 сторінках, складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (156 найменувань), містить 84 рисунки, 7 таблиць.

**У роботі використані умовні позначення та скорочення:**

ХДП –	хіміко-динамічне полірування
ХМП –	хіміко-механічне полірування
РФС –	рентгенівська фотоелектронна спектроскопія
ОЕС –	оже-електронна спектроскопія
ЕСХА –	електронна спектроскопія для хімічного аналізу
РЕС –	рентген оелектронна спектроскопія
ДМФА –	диметилформамід

## РОЗДІЛ 1

### ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУК З ТРАВИЛЬНИМИ КОМПОЗИЦІЯМИ $\text{HNO}_3\text{--HNaI}$

(літературний огляд)

#### 1.1. Теоретичні основи хімічного травлення напівпровідникових матеріалів

Якість поверхні напівпровідникових матеріалів характеризується її мікрорельєфом, кристалічною досконалістю поверхневих шарів і ступенем фізико-хімічної чистоти (відсутністю поверхневих плівок та інших забруднень). Від правильної обробки поверхні підкладок залежать не лише структура та властивості шарів, що наносять на неї, а й їх відтворюваність, вихід придатних елементів і, як наслідок, якість та вартість електронних виробів.

Крім мікрорельєфу і фізико-хімічної чистоти поверхні підкладки характеризується також неплщинністю і непаралельністю. При проведенні таких технологічних операцій, як дифузія, іонна імплантація та епітаксія, неплщинність призводить до спотворення геометричних форм виготовлених структур. Неоднакова обробка робочої і неробочої сторін підкладки спричинює додаткові механічні напруги та деформації зразка, що супроводжується вигином пластин. Для тонких пластин (порядку 100-150 мкм), шліфованих з однієї сторони і полірованих з іншої, вигини можуть досягти 100 мкм. Тому першим необхідним кроком в технології виробництва напівпровідникових приладів є підготовка рівних і чистих напівпровідникових бездефектних поверхонь.

Хімічне травлення напівпровідників є однією з найпоширеніших операцій при підготовці підкладок у виробництві напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем. Перевагами хімічного травлення є відносна простота реалізації процесу, що не потребує складного обладнання, швидке проведення та достатня надійність отримання кінцевих результатів. Висока роздільна здатність деяких травників дозволяє використовувати різні прийоми і операції хімічного

препарування зразків для дослідницьких цілей, а також видаляти методами хімічного травлення тонкі поверхневі шари в масовому виробництві для отримання заданого рельєфу поверхні. Недоліками хімічного травлення є необхідність застосування агресивних речовин, утилізація відходів травильних розчинів, можливість забруднення підкладок реагентами і продуктами хімічних реакцій.

Всі склади травників, що використовуються для хімічного полірування підкладок напівпровідників, можна поділити на три основні групи за природою окисників [1]:

1) **кислотні**: окисники  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  та ін.; середовища – водні розчини кислот  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;

2) **лужні**: окисники  $\text{H}_2\text{O}_2$ , галогени ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ), натрій або калій гіпохлорит і гіпобромід, комплексні іони  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ; середовища – водні розчини  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  та ін.;

3) **розчини галогенів** ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ) у воді, в органічних кислотах та неорганічних розчинниках.

*Окисник*, що входить до складу поліруючих травників, необхідний для розриву ковалентних зв'язків напівпровідникового матеріалу. *Розчинник* (водні розчини неорганічних кислот, лугів, комплексоутворювачі або різні органічні середовища: спирти, ефіри, карбонові кислоти та ін.) вводять в травильну композицію для розчинення продуктів реакції. Так, наприклад, введення в травник органічних кислот (тартратної, цитратної, лактатної, оцтової, оксалатної та ін.) сприяє, як показують дослідження, утворенню добре розчинних комплексних сполук і запобігає появі на поверхні напівпровідника важко розчинних продуктів реакції. Співвідношення між вмістом окисника і розчинника в травильній суміші повинно бути таким, щоб в цілому процес травлення напівпровідника проходив зі значним впливом дифузії, тобто був дифузійно лімітованим.

Найкращою методикою вибору складів травників є дослідження механізмів і кінетики розчинення напівпровідника за допомогою диску, що обертається. Для

цього вивчають залежність *швидкості розчинення* напівпровідника (в різних за *складом, концентрацією та співвідношенням компонентів розчинів*) від *частоти обертання диску і температури*. За видом та характером такої залежності можна визначити області розчинів, в яких проходить згладжування нерівностей поверхні підкладки.

Хімічне травлення підкладок напівпровідникових матеріалів ґрунтується на процесах розчинення напівпровідника. Тому знання хімічних закономірностей, механізму і характеру процесу розчинення матеріалу є найважливішою умовою та критерієм підбору розчинів відповідних складів для полірування. На швидкість розчинення впливають як *внутрішні*, так і *зовнішні фактори*. *Внутрішні фактори* пов'язані з хімічною природою, типом зв'язку елементів, з яких побудований даний кристал, наявністю та хімічною природою домішок, що увійшли в решітку кристалу, кристалографічною орієнтацією поверхні, тріщинами, дислокаціями, точковими дефектами. До *зовнішніх факторів* відносять природу розчинника, його температуру, швидкість перемішування та наявність домішок в ньому.

Розчинення напівпровідників є типовим прикладом гетерогенних хімічних процесів та являє собою окремий випадок розчинення твердих тіл в рідинах. Згідно сучасної дифузійно-кінетичної теорії при розчиненні твердих тіл в рідинах гетерогенна реакція включає декілька послідовних етапів [2]:

- 1) поява реагуючих іонів або молекул на поверхні в результаті їх дифузії з розчину;
- 2) захват і міграція іонів або молекул по поверхні;
- 3) утворення поверхневого комплексу;
- 4) адсорбція комплексу поверхнею;
- 5) утворення на поверхні активованого комплексу;
- 6) адсорбція активованого комплексу;
- 7) дисоціація активованого комплексу на продукти реакції;
- 8) адсорбція продуктів реакції поверхнею;
- 9) десорбція кінцевих продуктів реакції;

10) дифузія десорбованих продуктів в травник.

Загальна швидкість такого гетерогенного процесу визначається швидкостями окремих стадій реакції, при цьому процес лімітує найбільш повільна стадія. Етапи переносу реагуючих речовин і продуктів реакції (1 та 2) визначаються дифузійною кінетикою, а всі інші – швидкістю реакції між кристалом та травником, міграцією реагуючих речовин та продуктів реакції по поверхні, а також адсорбцією. Якщо швидкості дифузійних та кінетичних етапів співмірні, відповідні процеси протікають за змішаною кінетикою. При травленні напівпровідників, як і металів, значну роль відіграють 8-й та 9-й етапи, при яких відбуваються процеси видалення продуктів взаємодії, що утворюються на поверхні кристалу. Більшість хімічних реакцій в процесах травлення, що мають промислове значення, характеризуються дифузійною кінетикою. Тому дослідження кінетики дифузійних процесів є важливим для практичних цілей.

При розчиненні напівпровідників  $A^{III}B^V$  в окисновідновних травниках в області складів розчинів, збагачених на комплексоутворюючий агент, травлення визначається окисненням напівпровідника. В збагачених на окисник розчинах швидкість визначається дифузією комплексоутворюючого агента. При травленні напівпровідників, під час якого розчинення відбувається в результаті утворення окиснюючим агентом на поверхні оксидної плівки і наступного її розчинення комплексоутворюючим агентом, швидкість розчинення визначається природою утвореного оксиду і різницею у швидкості дифузії окиснюючого та комплексоутворюючого реагентів. Якщо розчиненню кристалу заважають продукти реакції на поверхні або в кристалічній ґратці є дислокації чи домішки, на поверхні утворюються нерівності, ямки та горбики.

## **1.2. Хімічне розчинення напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$ в хлоридній та нітратній кислотах**

Травники на основі HCl використовують для зняття природних оксидів, що утворюються на поверхні GaAs, та при підготовці пластин до рідкофазної і

молекулярно-променевої епітаксії. Сам галій арсенід при цьому в кислоті не розчиняється [3]. Для зняття з поверхні GaAs оксидів авторами роботи [4] рекомендовані водні розчини HCl і  $\text{NH}_4\text{OH}$  та розчин HCl в метанолі. Обробка GaAs в розчинах складу  $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = (1 : 1)$  протягом 1-2 хв сприяє очищенню поверхні від оксидів [5, 6]. Природний оксид з поверхні GaAs видаляється при  $25^\circ\text{C}$  травником складу 1 ч. HCl : 10 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  [7].

Обробка поверхні GaAs 36 %-ним розчином HCl в метанолі із співвідношенням від 1 : 10 до 1 : 1000 захищає її від окиснення, що, за даними [8], покращує інтенсивність фотолюмінісценції.

*Травлення поверхонь GaAs<Te> і InP<S> з орієнтацією (100) в електролітах, що містять HCl (0,5 М HCl; 1 ч. HCl : 99 ч. метанолу; 36 ч. HCl : 24 ч.  $\text{HNO}_3$  : 1000 ч. метанолу) призводить до формування досить гладкої поверхні [9]. При зменшенні концентрації HCl в електроліті зменшується і шорсткість поверхні GaAs. В розчинах з високими концентраціями HCl поверхня InP залишається гладкою. Травлення зразків галій арсеніду в таких сумішах спричинює утворення макроскопічних ямок травлення, які проявляють фрактальні властивості.*

Автори роботи [10] встановили, що при фотохімічному травленні InP збільшення концентрації HCl від 1 до 13 М призводить до зростання швидкості його розчинення більше ніж в 1000 разів. Розчинення площини (100) *n*-InP в HCl відбувається за електрохімічним механізмом, а на поверхні утворюються горбики.

Розчин складу 2 ч. HCl : 1 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  діє як травник для виявлення дислокацій на поверхні InP (100) при швидкості травлення 5 мкм/хв [11], а суміш 4 ч. HCl : 1 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  використовується для визначення площини (110) InP [12].

Концентрований розчин хлоридної кислоти добре підходить для формування V-подібних канавок на поверхні InP (100). Внаслідок високої швидкості травлення, що складає 7,33 мкм/хв при температурі  $22^\circ\text{C}$ , на стінках канавок проявляються дислокації структури [13]. Травлення InP в концентрованій HCl використовується також для створення на поверхні канавок з малим кутом при виготовленні сонячних елементів живлення [14]. Для утворення канавок на



поверхні зразків InP рекомендують використовувати суміші хлоридної кислоти з деякими органічними кислотами, зокрема, 2 ч. HCl : 6 ч. CH<sub>3</sub>COOH : 1 ч. H<sub>2</sub>O та 1 ч. HCl : 2 ч. CH<sub>3</sub>COOH : 1 ч. H<sub>2</sub>O [15] та розчини HCl-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [16].

В роботі [17] досліджено характер розчинення напівпровідникових зразків GaP (100) *n*-типу, попередньо протравлених в розчині HNO<sub>3</sub>-HCl, та InAs (111) *n*-типу, оброблених в розчині Br<sub>2</sub>-метанол, в розчинах хлоридної кислоти з концентрацією 1-12 М. Зразки освітлювали галогенною лампою при 25°C, а швидкість розчинення встановлювали вимірюванням концентрації In в розчині HCl. Встановлено, що GaP розчиняється з малою швидкістю, а при зростанні концентрації HCl від 1 до 12 М вона незначно збільшується. Для InAs характерне невелике зменшення швидкості розчинення при збільшенні концентрації HCl до 6 М, а при концентрації HCl понад 6 М швидкість травлення різко зростає. Освітлення не впливає на швидкість розчинення GaP та InAs. Авторами визначено склади хімічних сполук, що утворюються на поверхні досліджуваних зразків після обробки в розчинах HCl. На поверхні GaP зафіксовано P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, GaPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, GaH<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, Ga, а сполуки Галію з Хлором відсутні. На поверхні InAs виявлено As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·4H<sub>2</sub>O, 3As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·5H<sub>2</sub>O, InAsO<sub>4</sub>, InAsO<sub>4</sub>·2H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, InCl, In<sub>3</sub>(InCl<sub>6</sub>) і As.

Розчини, до складу яких входить хлоридна кислота, використовують також для виявлення дефектів в монокристалах. Травник складу 2 ч. HCl : 1 ч. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> дає відтворювані результати при виявленні кристалографічних дефектів при кімнатній температурі на поверхнях (100) і (111) GaSb [18]. Густина ямок при цьому складає 10<sup>2</sup>-10<sup>3</sup> см<sup>-2</sup>. На поверхні (100) утворюються ямки трьох типів, а на поверхні (111) – двох, і їх форму розрізняють за допомогою рентгенівської топографії.

Для попередньої очистки поверхні *p*-GaSb використовують розчин складу 1 ч. HCl : 1 ч. H<sub>2</sub>O [19], а розчин 3 ч. HCl : 7 ч. H<sub>2</sub>O придатний для обробки поверхні ( $\overline{111}$ ) зразків GaSb перед пасивацією в водному розчині (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S [20].

Травильні композиції на основі  $\text{HNO}_3$  характеризуються великими швидкостями розчинення і є, в основному, поліруючими або слабоселективними. Так, у напівпровідників  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  площини  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  поліруються, а на площинах  $(111)$  утворюються конусоподібні ямки [21]. В інтервалі концентрацій  $\text{HNO}_3$  від 4 до 10 моль/л досягається високоякісне полірування поверхні індій стибіду, а швидкість травлення проходить через максимум. Це явище пояснюють тим, що в процесі взаємодії  $\text{InSb}$  з травником в приповерхневому шарі утворюються продукти реакції, які мають властивості каталізатора [1].

Травник складу 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 20 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  використовують для визначення границь  $p$ - $n$ -переходів на основі  $\text{GaAs}$ . В розчині цього складу при освітленні розчиняється легований  $\text{GaAs}$ , що має провідність  $n$ -типу, а на зразки  $\text{GaAs}$  із провідністю  $p$ -типу даний травник не діє [47].

Витримування зразків протягом 1 хв в 50 %-ному розчині  $\text{HNO}_3$  використовують для видалення оксидних плівок з поверхні  $\text{GaSb}$  перед подальшим вивченням дії бромвмісних травників [22]. Встановлено, що швидкості травлення монокристалічного та полікристалічного  $\text{GaSb}$  в 4 н  $\text{HNO}_3$  не однакова [23]. Монокристалічний галій стибід розчиняється повільніше у порівнянні з полікристалічним. Ділянки, що містять домішки та дефекти, розчиняються із більшою швидкістю, ніж інші частини кристалу. Збільшення швидкості корозії полікристалічних зразків у порівнянні з монокристалічними може бути пов'язано із кращим розчиненням на ребрах та гранях окремих кристалів. Границі зерен відрізняються не тільки за структурою, але й за складом, причому вони, як правило, збагачені домішками. Швидкість розчинення галій стибіду зменшується із збільшенням тривалості травлення. Це пов'язано із змінами в процесах, що проходять в поверхневому шарі при розчиненні, при освітленні відбувається окиснення  $\text{GaAs}$  [24], а обробка  $\text{InP}$  в  $\text{HNO}_3$  призводить до окиснення її поверхні без помітного розчинення [25, 26].

В роботі [27] вивчено кінетику та механізм взаємодії монокристалічних нелегованих та орієнтованих у напрямку  $[111]$  зразків  $\text{InAs}$  та  $\text{InSb}$   $n$ -типу з водними розчинами  $\text{HNO}_3$ . Відновлення нітратної кислоти є автокаталітичним

процесом, каталізатором якого виступає утворена при відновленні  $\text{HNO}_3$  нітритна кислота. У випадку InAs та InSb індукційний період відсутній, що пояснюється відносною легкістю окиснення іонів  $\text{As}^{-3}$  та  $\text{Sb}^{-3}$  нітратною кислотою. В 70 %-ній  $\text{HNO}_3$  швидкість розчинення InSb на порядок перевищує швидкість розчинення InAs. Зменшення концентрації  $\text{HNO}_3$  призводить до різкого падіння швидкості розчинення InSb, однак при додаванні до 70 %-ної  $\text{HNO}_3$  понад 30 об. %  $\text{H}_2\text{O}$  відбувається вирівнювання швидкостей розчинення арсеніду та антимоніду індію. Індій арсенід в процесі розчинення вкривається рихлою губчатою масою, яка легко видаляється механічно та заважає вимірюванню товщини знятого в результаті хімічної взаємодії шару. При розчиненні InSb в  $\text{HNO}_3$  поверхня залишається гладкою і рівною, а процес його травлення в розчинах  $\text{HNO}_3$  різної концентрації лімітується дифузійними стадіями. У випадку розчинення InAs в 15,6 н  $\text{HNO}_3$  процес лімітується дифузійними стадіями, однак розведення нітратної кислоти поступово переводить процес в квазікінетичну область – в область лімітування розчинення дифузійними процесами в плівці, що утворюється на його поверхні.

Особливості процесів розчинення зразків InSb в розчинах нітратної кислоти різних концентрацій вивчено також авторами роботи [28]. За цими даними збільшення концентрації нітратної кислоти призводить до зростання швидкості корозії InSb, а в області 1-4 н  $\text{HNO}_3$  швидкість розчинення росте дуже повільно. Подальше підвищення концентрації нітратної кислоти призводить до більш швидкого зростання швидкості корозії, особливо в області 4-8 н  $\text{HNO}_3$ . Відмічається, що швидкість саморозчинення індій стибіду з електронною та дірковою провідністю практично однакова. Корозія індій стибіду в розчинах 4 н нітратної кислоти відбувається з гальмуванням в часі. Це свідчить про утворення на поверхні InSb захисних плівок, що складаються з малорозчинних продуктів корозії. Збільшення швидкості корозії з часом в 10 н  $\text{HNO}_3$  пов'язано із посиленням їх окисних властивостей. Як в 10 н, так і в 4 н  $\text{HNO}_3$  на поверхні електродів з InSb утворюються плівки, що свідчить про гальмування процесу розчинення продуктів окиснення індій стибіду внаслідок повільної дифузії.

Із збільшенням концентрації нітратної кислоти стаціонарний потенціал зміщується в сторону додатних значень [28]. Це обумовлено появою на поверхні електроду малорозчинних продуктів корозії, а також накопиченням в поверхневому шарі електропозитивного стибію в результаті вибіркового розчинення. Дія світла на поверхню електродів *n*- та *p*-типу не впливає на величину потенціалу.

Швидкість розчинення арсенідів в нітратній кислоті низька [29]: суміш 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 20 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  розчиняє GaAs *n*-типу із швидкістю 12 мкм/хв, а *p*-типу – із швидкістю 1 мкм/хв. Дослідження проводили при ультрафіолетовому освітленні зразків, оскільки при звичайному освітленні швидкість травлення цих матеріалів має меншу величину [30]. Травники складів 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : (10-100) ч.  $\text{H}_2\text{O}$  використовують для неселективного травлення GaAs та  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  в умовах освітлення, а суміш 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 200 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  – для відділення травленням GaAs від  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  в умовах освітлення. Розчини з низьким вмістом нітратної кислоти зі складами 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : (300-1000) ч.  $\text{H}_2\text{O}$  мають слабкі травильні властивості для GaAs та  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , а при їх використанні на границі між освітленою та затемненою областями утворюється канавка [31].

В роботі [32] вивчено швидкість розчинення GaAs (100) *n*-типу в водних розчинах кислот HCl та  $\text{HNO}_3$  із значеннями pH від 5 до максимально кислих. Перед експериментом зразки обробляли в суміші складу 1 ч. HCl : 1 ч.  $\text{H}_2\text{O}$ , а дослідження проводили при освітленні галогенною лампою потужністю 150 W при 25°C. Швидкість розчинення GaAs вимірювалась визначенням концентрації Ga в розчині.

Процес травлення зразків галій арсеніду в розчинах нітратної кислоти вивчено також в роботах [33, 34]. Авторами встановлено, що при збільшенні концентрації кислоти до 6-8 н швидкість розчинення GaAs збільшується [35]. В 1-3 н  $\text{HNO}_3$  відбувається повільне зростання швидкості травлення до 10-30 г/м<sup>2</sup> год, а в 4-8 н  $\text{HNO}_3$  спостерігається значне збільшення швидкості саморозчинення галій арсеніду, що досягає значень до 600 г/м<sup>2</sup> год. При подальшому збільшенні концентрації нітратної кислоти швидкість розчинення зменшується. Процес

саморозчинення галій арсеніду, як і індій арсеніду, в нітратній кислоті має електрохімічну природу, а швидкість розчинення GaAs не залежить від типу провідності та питомого опору матеріалів.

Швидкість процесу корозії GaAs в розчинах нітратної кислоти досягає значень до  $1300 \text{ г/м}^2\text{-год}$  та проходить через максимум в 6 н розчині, якщо процес відбувається без перемішування. При перемішуванні розчину максимум швидкості зсувається в область, що відповідає 8 н  $\text{HNO}_3$ . В розчинах  $\text{HNO}_3$  з концентрацією до 6-8 н перемішування призводить до зменшення швидкості реакції. Таке зменшення швидкості говорить про автокаталітичний характер процесу розчинення в цих розчинах, тому що перемішування зменшує концентрацію  $\text{HNO}_2$  біля поверхні зразків та сприяє видаленню  $\text{NO}_2$ . Із збільшенням тривалості розчинення в таких сумішах швидкість травлення зразків збільшується. В розчинах з концентрацією вище 8 н  $\text{HNO}_3$  вказані фактори діють в протилежних напрямках, при цьому швидкість розчинення напівпровідника при перемішуванні збільшується, але з часом в цьому ж інтервалі концентрацій зменшується, що вказує на пасивуючу дію нітратної кислоти високих концентрацій на галій арсенід. Отже, перемішування розчину перешкоджає пасивації [35].

При концентрації нітратної кислоти понад 6 н (в розчині, що не перемішується) і 8 н (в розчині, що перемішується) галій та індій арсенід пасивуються за рахунок утворення на поверхні зразків осаду  $\text{As}_2\text{O}_3$ , що не розчиняється. Додавання в розчин  $\text{HNO}_3$  тартратної, цитратної або оксалатної кислоти сприяє розчиненню  $\text{As}_2\text{O}_3$ , значно підвищуючи швидкість травлення. При цьому максимум швидкості зміщується, як і при перемішуванні, в область 8 н розчинів  $\text{HNO}_3$  [34].

Дослідженням температурної залежності швидкості розчинення в інтервалі температур  $20\text{-}60^\circ\text{C}$  [34] встановлено, що швидкість розчинення GaAs та InAs збільшується з ростом температури для всіх вивчених розчинів нітратної кислоти. Така поведінка, на думку авторів, пов'язана з накопиченням продуктів відновлення нітратної кислоти, тобто з підвищенням ролі автокаталізу. При цьому

збільшується також роль дифузійного фактору. Із збільшенням концентрації нітратної кислоти від 2 н до 8 н спостерігається зростання значення енергії активації процесу розчинення GaAs, причому особливо великі її значення (80-120 кДж/моль) досягаються у 4-8 н розчинах. Це вказує на кінетичну природу повільної стадії розчинення. Швидкість розчинення GaAs та InAs визначається електрохімічною стадією процесу. В розчинах  $\text{HNO}_3$  високої концентрації (10-12 н  $\text{HNO}_3$ ) ці арсеніди пасивуються, а на поверхні GaAs виникають товсті, рихлі плівки.

Лімітуючою стадією травлення InAs є дифузія продуктів реакції в розчин, а енергія активація  $E_a$  становить 32,5 кДж/моль [34]. Для галій арсеніду енергія активації складає 54,4–58,6 кДж/моль, що відповідає процесам, які протікають в кінетичній області. Така різниця в кінетиці травлення GaAs та InAs пояснюється різним характером хімічного зв'язку в цих сполуках. В ряду GaAs-InAs-GaSb-InSb до основного типу зв'язку – ковалентно-іонного, додається „металічна” складова. Значна доля металічного зв'язку у InAs призводить до різкого послаблення міцності зв'язку. Цим пояснюється більша швидкість розчинення індій арсеніду у порівнянні з галій арсенідом та її лімітування дифузійними процесами в розчині. Додаткове введення в 6 н розчин нітратної кислоти тартратної, лимонної або оксалатної кислоти практично не змінює величини  $E_a$  травлення GaAs (88-100 кДж/моль). Це підтверджується відсутністю визначаючого впливу дифузії на швидкість розчинення.

Корозія арсенідів має електрохімічну природу [36]. На аноді відбувається перехід металу в розчин у вигляді іонів, а на катоді – відновлення нітратної кислоти. Сумарна швидкість процесу розчинення арсенідів в розведених розчинах визначається катодною реакцією, а в концентрованих – анодною. Розчинення антимонідів протікає за хімічним окисно-гідратаційним механізмом, при якому одночасно протікають реакції окиснення поверхневих атомів та гідратація продуктів окиснення із переходом їх в розчин. Швидкість розчинення арсенідів в 4 н  $\text{HNO}_3$  зростає в часі, що пов'язано з утворенням  $\text{HNO}_2$ , яка каталізує реакцію. Швидкість розчинення антимонідів із збільшенням тривалості травлення

знижується, що обумовлено утворенням на поверхні електродів із стибію, які пасивують плівки продуктів корозії. Для арсенідів характерне утворення на поверхні великої кількості ямок травлення. Підвищена корозійна стійкість стибідів порівняно з арсенідами пояснюється дифузійною кінетикою розчинення їх в розчинах нітратної кислоти.

Для всіх напівпровідникових сполук типу  $A^{III}B^V$  характерна вибіркковість розчинення складових компонентів з переважним переходом в розчин компонента **A**. Із збільшенням тривалості корозії кількісні співвідношення компонентів в розчині змінюються в сторону збільшення компоненту **B** для стибідів і **A** для арсенідів. Але процентний вміст компоненту **A** в розчинах більший, ніж в кристалах до корозії. Тому знижена корозійна стійкість арсенідів у порівнянні із стибідами може бути результатом вибіркковості травлення та утворення на поверхні зразків стибідів пасивуючих плівок з продуктів розчинення [36].

Електрохімічні процеси, які відбуваються на електродах при розчиненні зразків *n*-InP (100) в розчинах  $HNO_3$  та  $HCl$ , досліджено в роботі [37]. Залежність кривої електрохімічної поляризації від pH вивчено в розчинах  $HCl$  та  $HNO_3$  з додаванням  $NaCl$  та  $HNO_3$  для забезпечення сталої концентрації аніонів, а саме 1,2 М  $[Cl^-]$  та 1,4 М  $[NO_3^-]$  відповідно. Значення потенціалу лінійно зростає (стає більш позитивним) при зменшенні pH (зростає концентрація  $[H^+]$ ) як нітратної, так і хлоридної кислот. При розчиненні зразків InP в  $HNO_3$  потенціал має більше значення, ніж при розчиненні в  $HCl$ . Швидкість розчинення досліджуваного напівпровідникового матеріалу сильно гальмується утворенням суцільної плівки складу  $(InPO_4 \cdot xH_2O)$  навіть при найнижчих значеннях pH.

Додавання цитратної або тартратної кислоти в 4 н розчин  $HNO_3$  підвищує швидкість розчинення InSb та зсуває потенціал в область високих додатних значень [38]. Із зростанням концентрації цих органічних кислот зсув потенціалу збільшується і, досягаючи певного максимуму, падає. Збільшення концентрації оксалатної кислоти в сумішах  $HNO_3-H_2C_2O_4$  призводить до падіння швидкості розчинення індій стибіду, потенціал при цьому зміщується в область менш позитивних значень, характерних для розчинів нітратної кислоти.

Енергія активації процесу травлення InSb в сумішах, що містять 4 н  $\text{HNO}_3$  та тартратну, цитратну або оксалатну кислоту, при кімнатній температурі не перевищує 80 кДж/моль, тобто процеси контролюються кінетичною стадією процесу розчинення. При температурах 40-60°C для травника з цитратною та оксалатною кислотами енергія активації зменшується до 13 кДж/моль, тобто починає домінувати дифузійний контроль корозійного процесу. Використання органічних кислот як комплексоутворюючих агентів вимагає, щоб їх концентрація в розчині була більш критичною величиною, оскільки в сильно концентрованих розчинах нітратної кислоти зменшується дисоціація органічних кислот, що є необхідною умовою їх дії як комплексоутворюючих агентів.

Для монокристалічних зразків InSb *n*-типу вивчалась залежність характеру травлення в розчинах на основі  $\text{HNO}_3$  від умов проведення реакції: часу, концентрації розчинів, температури та в'язкості середовища [21]. Результати дослідження показали, що ці травники швидко розчиняють зразки, мають переважно поліруючі властивості для сторони **В** (Sb) або слабо селективні властивості для сторони **А** (In), на якій утворюються лійкоподібні ямки травлення. Травильні композиції, до складу яких входить HF, більш активні, ніж з HCl. Додавання значних кількостей  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , як і розведення розчину водою, зменшує швидкість травлення, при цьому поверхня полірується неякісно. Поліруючими розчинами є травники на основі  $\text{HNO}_3$  з винною кислотою. Відмічається, що при кімнатній температурі, швидкість травлення площини Sb в більшості випадків вища, ніж площини In, а процеси травлення при цьому відбуваються за дифузійним або змішаним механізмом, оскільки значення енергії активації низькі. При низькій температурі швидкість травлення площини Sb завжди більша, ніж площини In.

Поліруюча дія травників підсилюється із підвищенням в'язкості розчину. Це пояснюється зменшенням швидкості розчинення внаслідок гальмування обміну продуктів травлення та дефіцитом наявності свіжих порцій травника на границі розділу кристал-розчин. Однак для InAs покращення поліруючої дії сумішей  $\text{HNO}_3$  та HCl, що містять гліцерин, обумовлено зниженням швидкості травлення



внаслідок зменшення ступеня дисоціації  $\text{HNO}_3$  [21, 39]. Як показали дослідження, додавання гліцерину до різних травників у співвідношенні 2 : 1 призводить до зменшення швидкості розчинення  $\text{InSb}$ , що обумовлено тими ж причинами. Покращення поліруючих властивостей при цьому не відбувається.

Краща реакційна здатність площини **В** зразків  $\text{InSb}$  при травленні пояснюється тим, що з п'яти валентних електронів  $\text{Sb}$  віддає для утворення зв'язку тільки три, а два електрони залишаються вільними. У атомів, розташованих на поверхні, два вільних електрона завжди направлені назовні [40]. Різною атомною і електронною будовою поверхні площин  $\text{In}$  та  $\text{Sb}$  пояснюється також утворення ямок травлення на поверхні **А** та полірування поверхні **В**. Ямки на стороні  $\text{In}$  виникають на місці виходу дислокацій, причому розчинення відбувається тільки в цих місцях. Площина  $\text{Sb}$  має по два вільних електрони на атом, легше взаємодіє з електроноакцепторними реагентами травника, в результаті чого вона рівномірно розчиняється. Фігури травлення з'являються на обох площинах в тому випадку, коли така різниця в реакційній здатності полярних площин порушується. Це спостерігається при введенні в розчин інгібіторів, які підвищують в'язкість або зв'язують вільні електрони площини  $\text{Sb}$ , внаслідок чого зменшується різниця в швидкості розчинення двох типів площин  $\text{InSb}$ .

Розчини на основі нітратної кислоти у поєднанні з органічними кислотами використовують для очистки напівпровідникових матеріалів. Для очистки поверхні  $\text{InSb}$  запропоновано розчин складу 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 10 ч. лактатної кислоти [41]. Суміш (18 ч.  $\text{HNO}_3$  : 2 ч.  $\text{HF}$  : 40 ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) використовують на попередньому етапі обробки  $\text{GaSb}$  перед травленням для виділення ямок в місцях виходу дефектів [42]. Поверхню полікристалічних зразків  $\text{GaSb}$  обробляють розчином складу 6 ч.  $\text{HNO}_3$  : 2 ч.  $\text{HF}$  : 1 ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  для очистки поверхні від забруднень [43]. При травленні зразків після механічного полірування розчином складу 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 1 ч.  $\text{HF}$  протягом 2-5 с одержують поліровані поверхні  $\text{InSb}$  з виокремленими ямками в місцях дислокацій [44].

### 1.3. Хімічне травлення напівпровідникових сполук $A^{III}B^V$ в водних розчинах $HNO_3-HCl$

Для хімічної обробки кристалів та плівок напівпровідникових сполук часто застосовують не тільки водні розчини нітратної кислоти, але і її суміші з іншими неорганічними речовинами. Додавання неорганічного компонента впливає на характеристики травлення завдяки розчиненню продуктів реакції, які утворюються на поверхні напівпровідника, та внаслідок утворення інших сполук при взаємодії компонентів травильної суміші з нітратною кислотою. Тому вивченню травлення напівпровідників  $A^{III}B^V$  в сумішах, які містять  $HNO_3$  та неорганічну кислоту, приділялась дослідниками належна увага.

В роботі [45] встановлено, що розчини складів 1 ч.  $HNO_3$  : 1 ч.  $HCl$  та 1 ч.  $HNO_3$  : 3 ч.  $HCl$  : 1 ч.  $H_2O$  можна застосовувати для полірування поверхні GaAs. Характеристики хімічного травлення площини (001) GaAs через маску  $SiO_2$  в розчинах різних травильних композицій вивчені авторами роботи [46]. Для утворення високоякісної поверхні без нерівностей та ямок травлення запропоновано використовувати хімічну обробку в розчинах: 1 ч.  $HCl$  : 1 ч.  $CH_3COOH$  : 1 ч. 1 н  $K_2Cr_2O_7$  та 1 ч  $HCl$  : 1 ч  $H_3PO_4$  : 1 ч. 1 н  $K_2Cr_2O_7$ ; 1 ч.  $HNO_3$  : 1 ч.  $H_2O_2$ ; 1 ч.  $HNO_3$  : 1 ч.  $CH_3COOH$  : 1 ч.  $H_2O_2$ ; 1 ч.  $HNO_3$  : 1 ч.  $H_3PO_4$  : 1 ч.  $H_2O_2$ ; 1 ч. (1 ч.  $HCl$  : 1 ч.  $HNO_3$ ) : 1 ч.  $H_2O$ . Встановлено, що мікроскопічна шорсткість на поверхні зразків формується при обробці водними розчинами 1 ч.  $HCl$  : 1 ч.  $CH_3COOH$ ; 1 ч.  $HNO_3$  : 1 ч.  $H_3PO_4$ ; 1 ч.  $HCl$  : 1 ч.  $HNO_3$ ; 1 ч.  $HCl$  : 2 ч.  $HNO_3$ ; 2 ч.  $HCl$  : 1 ч.  $HNO_3$ ; 1 ч. (1 ч.  $HCl$  : 1 ч.  $HNO_3$ ) : 1 ч.  $H_2O$ ; 1 ч. (1 ч.  $HCl$  : 1 ч.  $HNO_3$ ) : 1 ч.  $CH_3COOH$ . Розчиненням в суміші складу 1 ч.  $HNO_3$  : 1 ч.  $HCl$  : 100 ч.  $H_2O$  при освітленні виявляють *p-n*-перехід в зразках InP [47]. Суміш 1 ч.  $HNO_3$  : 2 ч.  $HCl$  : 2 ч.  $H_2O$  придатна для визначення сторін **A** та **B** поверхні GaAs [48].

Травильні композиції  $HNO_3-HCl$  з вмістом хлоридної кислоти 50-90 об.% можуть слугувати основою травників для ХДП InAs та InSb [49]. Дослідження проводили на монокристалічних пластинах InAs і InSb, які були вирізані із зливків перпендикулярно напрямку (111), мали площу  $\approx 0,5$  см і товщину 1,5-2 мм.

Показано, що розчинення InAs лімітується дифузійними стадіями, а процеси розчинення InSb в цих же розчинах обмежені кінетичною стадією, за винятком суміші, яка відповідає складу “царської горілки”, і в якій індій антимонід розчиняється за дифузійним механізмом. При цьому зразки InAs розчиняються значно швидше, ніж InSb.

Додавання гліцерину до суміші  $\text{HNO}_3$  та  $\text{HCl}$  покращує поліруючу дію цього розчину при травленні InAs [21], що пояснюється зменшенням швидкості травлення за рахунок зниження ступеня дисоціації  $\text{HNO}_3$ . При травленні InSb додавання гліцерину призводить до зменшення швидкості розчинення InSb, а розчини, які містять  $\text{HNO}_3$  і гліцерин, проявляють селективні властивості. Площини In і Sb покриваються великими фігурами травлення, які виступають над поверхнею та нагадують піраміди, що зрослися. При введенні до складу травника органічних кислот (тартратна, лактатна, цитратна, оксалатна) потрібно враховувати, що їх концентрація в розчині є більш критичною величиною. Оскільки в сильно кислих розчинах зменшується дисоціація цих кислот, яка є необхідною умовою їх дії як розчинника продуктів реакції, то співвідношення між об'ємами  $\text{HNO}_3$  і органічної кислоти повинно бути на користь останньої. Додавання значних кількостей  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в розчин  $\text{HNO}_3$ , а також розведення цього розчину зменшує швидкість травлення, при цьому поверхня InAs і InSb полірується неякісно.

Обробка перед молекулярною епітаксією підкладки нелегованого і легovanого GaSb з концентрацією носіїв відповідно  $1 \times 10^{17}$  та  $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$  розчином складу 230 ч.  $\text{HCl}$  : 1 ч.  $\text{HNO}_3$  протягом 1 хв при  $5^\circ\text{C}$  давала можливість мінімізувати кількість оксидів на поверхні [50]. Травлення сумішшю 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 1 ч.  $\text{HCl}$  : 1 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  призводить до утворення ямок травлення в місцях виходу дислокацій на поверхню GaSb [51]. В розчині 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 6 ч.  $\text{HCl}$  : 6 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  з'являються невідтворювані ямки травлення [52].

Хімічну очистку підкладок InSb з орієнтацією поверхні (100) для епітаксії із молекулярних пучків досліджено в [53]. На поверхні підкладки трьома різними методами формували плівки хлоридів, які випаровували при нагріванні. У

першому методі – розчин (25 ч.  $\text{H}_2\text{O}_2$  : 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 2 ч.  $\text{HCl}$ ) капали на підкладку, що оберталась із швидкістю  $3600 \text{ хв}^{-1}$ ; у другому – газ  $\text{Cl}_2$  пропускали через  $\text{CCl}_4$  і осаджували на підкладку, що оберталась. По третій методиці плівки травили в розчині (1 ч.  $\text{HCl}$  : 10 ч.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) і обробляли плазмою  $\text{Cl}_2$ . Методом РФС показано, що у всіх випадках утворюється шар хлориду індію, а у випадку окисдування підкладок – шар  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Хлоридні плівки мінімізують склад вуглецю на підкладці, а найбільш чиста поверхня підкладок отримана при обробці плазмою  $\text{Cl}_2$ .

Для підготовки поверхні кристалів  $\text{InSb}$ , що містить  $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3} \text{ Te}$ , їх можна обробляти в розчині 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 1 ч.  $\text{HCl}$  : 1 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  [54].

В роботі [55] досліджені методи хімічної підготовки та термічної обробки зразків  $\text{InSb}$  для отримання поверхні (100)  $\text{InSb}$ , придатної для подальшої молекулярно-променевої епітаксії. Травлення в водних розчинах  $\text{HNO}_3$  :  $\text{HCl}$  : лактатна кислота призводить до утворення оксидного поверхневого шару з  $\text{In}_2\text{O}_3$ , який має досить низьке значення тиску пари навіть при температурах, близьких до температури плавлення  $\text{InSb}$ . Оксид досить важко термічно десорбується перед нарощуванням без руйнування субстрату. Очищену від оксидів після травлення поверхню підкладок  $\text{InSb}$  для молекулярно-променевої епітаксії можна отримати травленням в розчині складу 4 ч.  $\text{HNO}_3$  : 1 ч.  $\text{HCl}$  : 25 ч.  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ , промиванням в деіонізованій  $\text{H}_2\text{O}$ , а потім термічним видаленням утворених оксидів. Обробка протягом 45 с в  $\text{HCl}$  та промивання в  $\text{H}_2\text{O}$  не дає помітного ефекту.

В травильній композиції, що складалася з  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  та  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , в якій  $\text{HNO}_3$  та  $\text{HClO}_4$  слугували окисниками, а  $\text{HCl}$  і  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – розчинниками продуктів реакцій, авторами [56] досліджувалася поведінка кристалів  $\text{InP}$  товщиною 250 нм. Кожен зразок попередньо кип'ятили протягом 10 хв, промивали в трихлоретилені, ацетоні, метанолі і потім в розведеному  $\text{KCl}$  та деіонізованій воді. Товщина зразків до і після травлення вимірювалась за допомогою мікроскопа або механічно, а шорсткість – профілометром. Зразки травили протягом 15 хв при  $60^\circ\text{C}$ . Оптимальним для обробки є травник, що містить 2 ч.  $\text{HNO}_3$  : 3 ч.  $\text{HCl}$  : 3  $\text{HClO}_4$  : 1 ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , причому швидкість

розчинення зразків InP в ньому складає 6,7 мкм/хв. Із збільшенням вмісту HCl (2 ч. HNO<sub>3</sub> :  $x$  ч. HCl : 3 ч. HClO<sub>4</sub> : 1 ч. CH<sub>3</sub>COOH) швидкість розчинення зростає: при  $x=1-3$  вона змінюється від 0 до 6,7 мкм/хв, при  $x=3-3,5$  швидкість розчинення зменшується до 3,3 мкм/хв. Найменша шорсткість поверхні спостерігається при вмісті  $x = 2,5-3,2$ , із збільшенням вмісту HNO<sub>3</sub> ( $y$  ч. HNO<sub>3</sub> : 3 ч. HCl : 3 ч. HClO<sub>4</sub> : 1 ч. CH<sub>3</sub>COOH) ( $y < 2,5$ ) швидкість розчинення поступово зростає від 5,3 до 8 мкм/хв, а при  $y > 2,5$  – різко падає до 0. Найменша шорсткість поверхні спостерігається при  $y = 1-3,5$ . Збільшення вмісту HClO<sub>4</sub> (2 ч. HNO<sub>3</sub> : 3 ч. HCl :  $z$  ч. HClO<sub>4</sub> : 1 ч. CH<sub>3</sub>COOH) до  $z = 2$  в розчині призводить до підвищення швидкості розчинення до 8,7 мкм/хв, а при  $z > 2$  швидкість падає до 3,3 мкм/хв. Найменша шорсткість поверхні встановлена при  $z = 2,5-4$ . Зміна вмісту CH<sub>3</sub>COOH суттєво не впливає на зміну швидкості реакції розчинення.

Для хімічного полірування поверхні (001) індій фосфіду застосовуються різні водні розчини на основі HNO<sub>3</sub> та HCl. Обробка зразків травниками складів: HCl, 1 ч. HCl : 1 ч. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1 ч. HCl : 1 ч. CH<sub>3</sub>COOH, 1 ч. HCl : 1 ч. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 1 ч. HCl : 1 ч. CH<sub>3</sub>COOH : 1 ч. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1 ч. HCl : 1 ч. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : 1 ч. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1 ч. HCl : 1 ч. HNO<sub>3</sub>, 1 ч. HCl : 2 ч. HNO<sub>3</sub>, 1 ч. (1 ч. HCl : 1 ч. HNO<sub>3</sub>) : 1 ч. H<sub>2</sub>O, 1 ч. (1 ч. HCl : 1 ч. HNO<sub>3</sub>) : 1 ч. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> та 1 ч. (1 ч. HCl : 1 ч. HNO<sub>3</sub>) : 1 ч. CH<sub>3</sub>COOH призводить до утворення рівної гладкої поверхні без ямок травлення [57]. Особливості хімічного травлення поверхні (001) InP досліджували через маску SiO<sub>2</sub>. Встановлено, що швидкість травлення сторони (111)P більша за швидкість травлення сторони (111)In, що пояснюється наявністю у Фосфору двох вільних електронів, які не приймають участі в утворенні зв'язків з In.

Для полірування шліфованих підкладок монокристалічного *n*-InP (100) з концентрацією носіїв  $10^{16}$  см<sup>-3</sup> та напівізолюючого InP, легованого Fe з  $\rho = 10^8$  Ом·см, авторами роботи [58] запропоновано суміш 1 ч. HNO<sub>3</sub> : 1 ч. HCl. Цей травник було використано також для хімічного полірування мікрорельєфів поверхонь (100) *n*-InP з концентрацією електронів  $n = 10^{16}$  см<sup>-3</sup> перед анізотропним травленням в кислотних сумішах [59].

Утворення вертикальної і плоскої поверхні InP досягається обробкою сумішшю складу (1,2 ч.  $\text{HNO}_3$  : 1 ч.  $\text{HCl}$ ) із швидкістю травлення 8 мкм/хв. Збільшення вмісту нітратної кислоти до 2 частин призводить до утворення нерівностей на поверхні, а швидкість травлення зменшується до 4 мкм/хв. Додавання фосфатної кислоти сприяє утворенню більш гладкої поверхні. Швидкість травлення InP в суміші складу 1 ч.  $\text{HCl}$  : 2 ч.  $\text{HNO}_3$  : 1 ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  становить 1,8 мкм/хв при кімнатній температурі, а збільшення вмісту  $\text{H}_3\text{PO}_4$  від 1 до 1,5 призводить до викривлення поверхні [60].

Для виявлення дислокацій на поверхні (111)In монокристалів InP *p*-типу з домішками цинку або кадмію, застосовували травлення в розчині складу 6 ч.  $\text{HNO}_3$  : 6 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  : 1 ч.  $\text{HCl}$  [61]. Після обробки на поверхні були виявлені ямки травлення густиною  $\approx 10^2 \text{ см}^{-2}$ . Суміш складу 1 ч.  $\text{HCl}$  : 6 ч.  $\text{HNO}_3$  : 6 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  дозволяє виявляти ямки травлення в місцях виходу дислокацій на поверхню InP [62]. Травники складів 3 ч.  $\text{HNO}_3$  : 2 ч.  $\text{HCl}$  : 6 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  та 2 ч.  $\text{HNO}_3$  : 2 ч.  $\text{HCl}$  : 1 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  травлять InP із швидкістю 1 та 2 мкм/хв відповідно і не проявляють селективних властивостей [63].

При розчиненні InP в суміші 8 М  $\text{HCl}$  та 8 М  $\text{HNO}_3$  із співвідношенням  $\text{HCl} : \text{HNO}_3 = 0,01\text{-}3$  при збільшенні концентрації іонів  $\text{Cl}^-$  різко зростає швидкість розчинення [64], при цьому виявлено утворення на поверхні  $\text{InPO}_4$ . Процес розчинення InP в  $\text{HCl}$  протікає за електрохімічним механізмом. При фотоелектрохімічному окисненні поверхні (100) *n*-InP в розчинах 1-16 М  $\text{HNO}_3$  встановлено, що поверхневі шари складаються з гідратованого фосфату індію  $\text{InPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Швидкість реакції InP в  $\text{HNO}_3$  зростає при збільшенні її концентрації від 1 до 16 М та має набагато менші значення, ніж в  $\text{HCl}$ . При травленні в хлоридній кислоті утворюються горбики, а в  $\text{HNO}_3$  на поверхні індій фосфату утворюється гладка і компактна плівка. Згідно даних оже-електронної спектроскопії при травленні InSb в кислотних травниках поверхня збагачується стибієм [65]. Травлення InAs в суміші 1 ч.  $\text{HCl}$  : 1 ч.  $\text{HNO}_3$  супроводжується збагаченням поверхні індієм, а при травленні InP в цьому ж травнику його поверхня збагачується фосфором.

Характеристики травлення подвійної гетероструктури  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$  без перемішування з використанням маски  $\text{SiO}_2$  в різних травильних розчинах вивчені авторами роботи [66]. Травники складів  $\text{HCl}$ , 1 ч.  $\text{HCl}$  : 1 ч.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 1 ч.  $\text{HCl}$  : 1 ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  та 1 ч.  $\text{HCl}$  : 1 ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  розчиняють лише шар  $\text{InP}$ , а шар  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  не розчиняється. Додавання  $\text{H}_2\text{O}_2$  до сумішей  $\text{HCl}$  +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  або  $\text{HCl}$  +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  призводить до розчинення не тільки  $\text{InP}$ , а й шару  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ , причому швидкості їх розчинення майже однакові. Поверхні, оброблені сумішами складів 1 ч.  $\text{HCl}$  : 1 ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  : 1 ч.  $\text{H}_2\text{O}_2$  та 1 ч.  $\text{HCl}$  : 1 ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  : 1 ч.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , є рівними, без ямок травлення. Розчини складів 1 ч.  $\text{HCl}$  : 1 ч.  $\text{HNO}_3$ , 1 ч.  $\text{HCl}$  : 2 ч.  $\text{HNO}_3$ , 2 ч.  $\text{HCl}$  : 1 ч.  $\text{HNO}_3$  утворюють гладку поліровану поверхню зразків  $\text{InP}$ , яка має найвищу якість при обробці другою сумішшю. Для відділення шару  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  від  $\text{InP}$  використовують також селективний травник складу  $n$  ч.  $\text{HNO}_3$  : 1 ч.  $\text{HCl}$ ), де  $n > 5$ , при цьому суміш 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 1 ч.  $\text{HCl}$  розчиняє  $\text{InP}$  із великою швидкістю [26].

Травники складу 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 6 ч.  $\text{HCl}$  : 6 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  та 20 ч.  $\text{HNO}_3$  : 10 ч.  $\text{HCl}$  : 0,25 ч.  $\text{Br}_2$ ) використовуються для виявлення ямок травлення в місцях виходу дислокацій на поверхню  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  [67], тривалість травлення при  $25^\circ\text{C}$  становить 90 с. Травильний розчин складу 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 1 ч.  $\text{HCl}$  : 20 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  дає змогу виявляти чіткі границі  $p$ - $n$ -переходів на поверхні  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  та  $\text{InP}$  при освітленні внаслідок розчинення матеріалу з  $n$ -типом провідності, а напівпровідники з провідністю  $p$ -типу в ньому не розчиняються [68].

Травлення зразків  $\text{GaP}$  розчинами складів 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 3 ч.  $\text{HCl}$ , 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 2 ч.  $\text{HCl}$  : 2 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  та 1 ч.  $\text{H}_2\text{O}_2$  : 1 ч.  $\text{HCl}$  : 1 ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  дозволяє отримати поліровану поверхню  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  [69], а на поверхні  $(111)$  в травниках першого і другого складів при температурах понад  $40^\circ\text{C}$  утворюються ямки травлення. Рекомендується використовувати свіжо приготовлені розчини, оскільки швидкість травлення залежить від тривалості їх витримки після приготування. Травник складу 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 2 ч.  $\text{HCl}$  : 2 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  можна використати при травленні підкладок  $\text{GaP}$  для усунення недосконалостей полірування [70].

Авторами роботи [71] досліджено кінетику розчинення зразків GaP в травильних сумішах, що містять  $\text{HNO}_3$  та  $\text{HCl}$ . Збільшення температури травлення підвищує швидкість розчинення матеріалу. Так, травник складу 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 3 ч.  $\text{HCl}$  розчиняє GaP із швидкістю 2 мкм/хв при  $30^\circ\text{C}$ , а при температурі кипіння розчину – із швидкістю 6 мкм/хв. При  $60^\circ\text{C}$  суміш складу 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 1 ч.  $\text{HCl}$  : 2 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  розчиняє GaP із швидкістю 0,45 мкм/хв, а розчин, що складається з 2 ч.  $\text{HNO}_3$  : 1 ч.  $\text{HCl}$  : 2 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  – із швидкістю 1 мкм/хв. При  $21^\circ\text{C}$  травник складу 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 3 ч.  $\text{HCl}$  : 5 ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  травить GaP із швидкістю 1,15 мкм/хв.

Швидкість травлення GaP в свіжоприготовлених розчинах більша. Так, свіжоприготовлені суміші складів 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 1 ч.  $\text{HCl}$  : 1 ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  та 3 ч.  $\text{HNO}_3$  : 1 ч.  $\text{HCl}$  : 2 ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  : 3 ч.  $\text{HClO}_4$  : 5 ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при  $21^\circ\text{C}$  розчиняють GaP із швидкістю 1,2 та 6 мкм/хв відповідно, а стабілізовані протягом 30 хв – із швидкістю 0,25 та 0,60 мкм/хв відповідно.

Дуже часто  $\text{HNO}_3$  використовують в суміші з  $\text{HF}$ , яка сприяє розчиненню продуктів реакції внаслідок комплексоутворення. Суміш складу 3 ч.  $\text{HNO}_3$  : 1 ч.  $\text{HF}$  : 2 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  дозволяє отримувати поліровану поверхню InAs високої якості [1]. Розчини складу 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 1 ч.  $\text{HF}$  та 3 ч.  $\text{HNO}_3$  : 1 ч.  $\text{HF}$  можна використовувати для виявлення дислокацій на поверхнях (110) і (111) InSb відповідно [72]. Дислокації на поверхнях InSb від  $(1\bar{1}\bar{1})$  до  $(3\bar{3}2)$  виявляють травником складу 5 ч.  $\text{HNO}_3$  : 4 ч.  $\text{HF}$  : 12 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  із швидкістю травлення  $20 \text{ мг/см}^2\text{хв}$ . Дослідженням елементарного складу поверхні InSb (111) методами електронної спектроскопії для хімічного аналізу (ECXA) і рентгеноелектронної спектроскопії (PES) встановлено, що в процесі її хімічного травлення сумішшю складу 5 ч.  $\text{HNO}_3$  : 3 ч.  $\text{HF}$  : 5 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  вона збагачується індієм [73].

Обробка InP травником складу 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 1 ч.  $\text{HF}$  призводить до утворення тонкого однорідного нестехіометричного шару  $(\text{InPO}_4)_x$  ( $2 < x < 3$ ), який є стабільним і пасивує поверхню InP [74], а травильний розчин складу 18 ч.  $\text{HNO}_3$  : 2 ч.  $\text{HF}$  : 40 ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  пропонується для мезатравлення GaSb [75].

Метод хімічного травлення поверхні (100) GaAs при перемішуванні реакційної суміші шляхом обертання посудини при температурі  $24^\circ\text{C}$  в водних



розчинах  $\text{HF-HNO}_3\text{-CH}_3\text{COOH}$  описано в [76]. Травник складу 1 ч.  $\text{HF}$  : 3 ч.  $\text{HNO}_3$  : 5 ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  : 5 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  застосовували для зменшення товщини зразка від 400 до 150 мкм зі швидкістю травлення 20 мкм/хв. Встановлено, що при  $30^\circ\text{C}$  швидкість травлення збільшується до 24 мкм/хв, а розведення розчину водою зменшує швидкість травлення: при вмісті 2 об. %  $\text{H}_2\text{O}$  – до 14 мкм/хв, а при 5 об. % – до 10 мкм/хв. Видалення води з травника збільшує швидкість хімічного розчинення до 50 мкм/хв, при цьому процес стає неконтрольованим, а оброблена поверхня – шорсткою. Травлення зразків розчином складу 1 ч.  $\text{HF}$  : 3 ч.  $\text{HNO}_3$  : 5 ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  : 3 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  призводить до утворення хвилястої поверхні при швидкості травлення 30 мкм/хв. Травник складу 5 ч.  $\text{HNO}_3$  : 3 ч.  $\text{HF}$  : 3 ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  характеризується високою швидкістю розчинення  $\text{InSb}$ , а поверхня підкладок після травлення має хвилясті мікронерівності.

За допомогою модифікованого травника CP-4A, який має склад 2 ч.  $\text{HNO}_3$  : 1 ч.  $\text{HF}$  : 1 ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  : 10 ч.  $\text{H}_2\text{O}$ , можна отримати плоску поверхню (100)  $\text{InSb}$  з малою густиною дефектів і пасивуючим шаром при підготовці пластин до молекулярно-променевої епітаксії [77].

Методом диску, що обертається, досліджена кінетика розчинення  $\text{InSb}$  в травильних сумішах  $\text{HNO}_3\text{-HF-CH}_3\text{COOH}$  [78]. При співвідношенні  $[\text{HNO}_3] : [\text{HF}] \geq 3$  швидкість ХДП не залежить від вмісту окисника та відновника. Із збільшенням концентрації  $\text{HNO}_3$  до 2 моль/л швидкість травлення лінійно зростає, а потім майже не змінюється. При концентрації  $\text{HNO}_3$  в розчинах понад 10 моль/л швидкість хімічного травлення знову різко зростає. Одержані кінетичні дані дозволили розмежувати області розчинів за механізмом розчинення та за характером отриманої поверхні підкладок  $\text{InSb}$ . Поліруючими травниками є розчини, що містять (в об. %): (10-65)  $\text{HNO}_3$  : (1-10)  $\text{HF}$  : (30-90)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Процес розчинення напівпровідника в таких розчинах відбувається за дифузійним або змішаним механізмами.

Вплив термообробки на поверхневі хімічні та електронні властивості напівпровідникових структур з  $\text{InSb}$  досліджено в роботі [79]. Зразки площею  $2\text{ см}^2$  вирізали з монокристалів  $n\text{-InSb}$  у напрямку орієнтації поверхні (111). Перед

анодуванням вони були протравлені упродовж 1 с спочатку розчином СР-4, що має склад 3 ч.  $\text{HNO}_3$  (65 %-на) : 3 ч.  $\text{HF}$  (48 %-на) : 5 ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (98 %-на), а потім – в кислотній композиції складу 10 ч.  $\text{HNO}_3$  (56 %-на) : 1 ч.  $\text{HF}$  (48 %-на) : 100 ч. лактатної кислоти при  $28^\circ\text{C}$  протягом 5 хв, після чого в буферному розчині  $\text{HF}$ . Встановлено, що на окисованій поверхні утворюються шари різного хімічного складу [79], причому товщина різних шарів може залежати від умов вирощування та післяростової обробки поверхні.

При анізотропному травленні  $\text{InSb}$  в розчині складу 2 ч.  $\text{HNO}_3$  : 1 ч.  $\text{HF}$  : 1 ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  [40] швидкість травлення залежить від орієнтації поверхні та збільшується в ряду:  $\{111\}\mathbf{B} = \{110\} > \{100\} > \{111\}\mathbf{A}$ . Швидкість травлення площини  $(111)\mathbf{B}$  в 15 разів більша, ніж площини  $(111)\mathbf{A}$ : поверхня  $\mathbf{A}$  розчиняється із швидкістю  $0,5 \text{ мг/см}^2\cdot\text{сек}$ , а поверхня  $\mathbf{B}$  – із швидкістю  $7,8 \text{ мг/см}^2\cdot\text{сек}$ . При розчиненні  $\text{InSb}$  в суміші складу 2 ч.  $\text{HNO}_3$  : 1 ч.  $\text{HF}$  : 1 ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в присутності стеаринової кислоти швидкість травлення поверхні  $\mathbf{A}$  складає  $0,44 \text{ мг/см}^2\cdot\text{сек}$ , а поверхні  $\mathbf{B}$  –  $0,38 \text{ мг/см}^2\cdot\text{сек}$ . Стеаринова кислота є інгібітором і призводить до того, що швидкість травлення поверхні  $\mathbf{B}$  зменшується, і вона стає рівною швидкості травлення поверхні  $\mathbf{A}$ . В розчинах без стеаринової кислоти в місцях виходу дислокацій з рядом атомів  $\mathbf{A}$  або атомів  $\mathbf{B}$  на поверхні  $\mathbf{B}$  утворюються ямки травлення.

Для виявлення дислокацій на поверхні  $(111)\mathbf{A}$  зразків  $\text{InAs}$  використовують поліруючі травники складу 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 2 ч.  $\text{HF}$  : 25 %-ний розчин  $\text{AgNO}_3$  або  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  [80]. На поверхнях, протравлених в суміші з  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , утворюються ямки з плоским дном. Недостатньо розвинуті сторони ямок не дозволяють визначати орієнтацію, а тільки нахил поверхні до площини  $(111)$ .

Найбільш прийнятними для ХДП підкладок  $\text{InAs}$  є водні розчини  $\text{HNO}_3$ – $\text{HF}$ – $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Область поліруючих сумішей знаходиться в інтервалі складів (моль/л): (1-7 ч.)  $\text{HNO}_3$  : (3-10 ч.)  $\text{HF}$  : (1-5) ч.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а швидкість травлення досягає значень від 3 до  $14 \text{ мкм/хв}$  [1].

Для формування ямок травлення на площині  $(111)\mathbf{A}$  індій стибіду може бути використаний травник складу 75 ч.  $\text{HNO}_3$  : 15 ч.  $\text{HF}$  : 15 ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  : 0,06 ч.  $\text{Br}_2$

[81]. Полірування підкладок  $p$ -InSb травником CP-4 (25 ч.  $\text{HNO}_3$  : 15 ч.  $\text{HF}$  : 15 ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  : 0,3 ч.  $\text{Br}_2$ ) призводить до інверсії заряду поверхні внаслідок адсорбції іонів металів [82], про що свідчить покращення електрофізичних властивостей приладів на основі  $p$ -InSb при обробці підкладок водним розчином  $\text{Na}_2\text{S}$  ( $10^{-5}$  моль/л) відразу після полірування у вказаній суміші. Сульфід натрію утворює з іонами металів нерозчинні сполуки, що сприяє очищенню поверхні  $p$ -InSb.

#### 1.4. Травильні композиції на основі сполук броду для обробки напівпровідникових матеріалів $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$

З літературних даних відомо, що травильні композиції, до складу яких входить бром, широко застосовуються для хімічної обробки поверхонь напівпровідникових сполук типу  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ . Для одержання високоякісної полірованої поверхні монокристалічних зразків напівпровідникових сполук  $\text{GaB}^{\text{V}}$  найчастіше використовуються бромвмісні травильні суміші [4]. Утворені продукти окиснення, броміди, можуть легко розчинятись у воді та багатьох органічних розчинниках. Розчини з концентраціями  $\text{Br}_2$  в  $\text{HBr}$  до 6 об. % придатні для хімічного полірування індій арсеніду [83]: його швидкість розчинення в таких розчинах лінійно зростає з підвищенням вмісту броду. Травники, що містять 20-30 об. %  $\text{Br}_2$  в  $\text{HBr}$ , розчиняють  $\text{InAs}$  із швидкістю 25-50 мкм/хв і придатні для хімічної різки цього напівпровідника. Швидкість розчинення  $\text{InP}$  в травниках  $\text{Br}_2$ – $\text{HBr}$ – $\text{H}_2\text{O}$  прямо пропорційна концентрації  $\text{Br}_2$ , а процес лімітується дифузійними стадіями [86]. Для виготовлення підкладок напівпровідників  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ , що відповідають вимогам епітаксійної технології, досліджений травник характеризується невеликою швидкістю травлення ( $\sim 2$  мкм/хв), є стійким в часі і утворює якісну поверхню підкладки [84]. При обробці  $\text{GaSb}$  протягом 3 хв в 3 %-ному розчині  $\text{Br}_2$  в етиленгліколі на поверхні утворюються овальні ямки травлення в напрямку (110) [87].

Для одержання дзеркальних поверхонь (001) та (111) зразків  $\text{InP}$  їх обробляли 2 %-ним розчином  $\text{Br}_2$  в метанолі [85]. При цьому з площини (001) знімали шар

товщиною 50-100 мкм протягом 20-30 с, а з площини (111)**P** – протягом 10 с. В результаті дії травильного розчину на площину (111)**In** дзеркальна поверхня не утворюється, а при більш тривалому травленні реакція протікає дуже інтенсивно та утворюються бульбашки газу. Перемішування бромметанольних розчинів, особливо при малих концентраціях  $\text{Br}_2$ , значно впливає на швидкість розчинення напівпровідникового матеріалу [98]. Дуже добрі результати при травленні зразків GaAs дають травильні розчини  $\text{Br}_2\text{--CH}_3\text{OH}$ , причому швидкості травлення легко контролюються зміною концентрації броду [46]. Для виявлення дислокацій на поверхні GaSb використовують 3 %-ий розчин  $\text{Br}_2$  в метанолі, ямки травлення утворюються лише на поверхні (111)**A** [52].

До складу бромвмісних травильних композицій крім бромідної кислоти досить часто входять мінеральні кислоти та інші сполуки. Серед них особливе місце займає  $\text{HNO}_3$ , яка володіє сильними окисними властивостями. Травник складу 0,25 ч.  $\text{Br}_2$  : 10 ч.  $\text{HNO}_3$  : 20 ч.  $\text{HCl}$  використовується для виявлення дефектів та дислокацій на поверхнях InP та GaP з орієнтацією {111} і {100} [88]. Їх спочатку травлять бромметанольним травником, а потім досліджуваним – селективним. Час травлення для площини (111) InP складає 5 с, для (100) InP та (111) GaP – 60 с, а для (100) GaP – 100 с. Дзеркальну поверхню *p*-InP можна також одержати обробкою розчином  $\text{Br}_2$  в 50 %-му розчині аміаку [118].

Авторами [22] вивчена взаємодія GaSb з розчином складу (в моль/дм<sup>3</sup>) 1  $\text{CH}_3\text{OH}$  : 0,9  $\text{Br}_2$  : 0,8  $\text{HCl}$  : 0,001  $\text{HNO}_3$ , який вирізняється стабільністю в часі. Обробка цим травником призводить до утворення дзеркальної поверхні підкладки, що не містить точкових дефектів, домішок і має добре впорядковану кристалічну структуру. Перед травленням зразки обезжирюють в гарячому і холодному трихлоретилені, занурюють на 1 хв в концентровану  $\text{HCl}$  та промивають ізопропанолом.

Для напівпровідникових сполук типу  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , особливо для InP, досліджено бромвмісні травники, що містять фосфатну кислоту [105]. Так, травильні композиції  $\text{Br}_2\text{--H}_2\text{O--H}_3\text{PO}_4$  підходять для відтворення за допомогою маски з фоторезисту AZ-1350 малюнка на поверхні InP та твердих розчинів  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$

[106]. Розчин цього складу не розчиняє фоторезист, має помірну швидкість травлення і формує рівну поверхню, що дає можливість отримувати якісну та відтворювану ґратку з трикутними профілями травлення та періодом до 240 нм.

Травильні суміші, до складу яких входить безпосередньо HBr, при окисненні якої утворюється Br<sub>2</sub>, відноситься до групи бромвиділяючих [86, 90]. Взаємодія таких травильних композицій з напівпровідниковими сполуками типу A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> вивчена автором роботи [149].

Використання водних розчинів HNO<sub>3</sub>–HBr дозволяє уникнути проблем, пов'язаних із зберіганням та використанням бромиду, вони є більш технологічними у порівнянні з токсичними розчинами бромиду [90]. Невеликий вміст бромідної кислоти в цих травильних композиціях сприяє зменшенню швидкості розчинення напівпровідників у порівнянні з нітратною кислотою. Розчинення більшості напівпровідникових матеріалів в нітратній кислоті проходить за електрохімічним механізмом: реакції катодного відновлення нітратної кислоти і анодного розчинення матеріалу протікають спряжено [91]. Швидкість такого процесу лімітується, як правило, катодною реакцією, яка має автокаталітичний характер (каталізатор HNO<sub>2</sub>). В кислому середовищі HBr взаємодіє з HNO<sub>2</sub> ( $2\text{HBr} + 2\text{HNO}_2 = 2\text{NO} + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ), що призводить до різкого зменшення концентрації каталізатора та уповільнення швидкості процесу в цілому. В залежності від співвідношення HBr/HNO<sub>3</sub> в розчині вплив цієї взаємодії на швидкість процесу буде різний.

Травник складу 1 ч. HNO<sub>3</sub> : 3 ч. HBr в роботі [90] застосовували для виявлення дислокацій та інших особливостей морфології поверхні InP. В результаті його дії на поверхню (111)P утворюються виразні ямки травлення у вигляді рядів пірамід, розташованих вздовж одного з [110] напрямів на поверхні (001).

Методами електронно-променевої літографії та двохстадійного рідкофазного травлення в суміші складу 1 ч. HBr : 1 ч. HNO<sub>3</sub> : 8 ч. H<sub>2</sub>O, а потім в розчині на основі HCl на поверхні InP було сформовано гребінчасту структуру [92]. Травник складу 1 ч. HNO<sub>3</sub> : 3 ч. HBr пропонується авторами робіт [90, 93, 94] для

виявлення дислокацій на поверхнях (111) та (100) зразків InP, тривалість травлення при цьому становить 7 с.

На поверхні кристалів InP з орієнтацією  $\{100\}$ , легованих Sn ( $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), досліджували профілі травлення, величину відношення глибини до краю, а також стійкість розчинів складу  $n$  ч. HBr : 10 ч. H<sub>2</sub>O ( $n = 0.5, 5, 10$ ) та 1 ч. HBr :  $m$  ч. H<sub>2</sub>O ( $m = 1-4$ ) [95]. Зразки попередньо шліфували порошком Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (розмір часточок 0,05 мкм), а процес хімічного травлення здійснювали через “вікна”, орієнтовані в напрямках [110] та [111] в масці фоторезисту AZ-1350 товщиною 50 нм. Зразки травили протягом 5 хв при температурі 22°C, і в результаті проведення досліджень запропоновано оптимальний склад травника – 1 ч. HBr : 4 ч. H<sub>2</sub>O.

Травильну композицію складу 1 ч. HNO<sub>3</sub> : 1 ч. HBr : 4 ч. H<sub>2</sub>O використовують для травлення зразків InP/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As із Au-маскою, при цьому швидкість травлення складає 100-200 Å/хв при 33°C [96]. Для відділення шару In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub> з поверхні InP використовується суміш складу 1 ч. HBr : 1 ч. HNO<sub>3</sub> : 30 ч. H<sub>2</sub>O [97].

Авторами робіт [98, 99] досліджена взаємодія InAs з розчинами HNO<sub>3</sub>-HBr-H<sub>2</sub>O, побудовано поверхню однакових швидкостей травлення і визначено лімітуючі стадії процесу розчинення. В залежності від величини співвідношення [HNO<sub>3</sub>]/[HBr] індій арсенід може розчинятися як за дифузійним, так і за кінетичним або змішаним механізмом, а досліджені розчини пропонуються для ХДП InAs із різною швидкістю травлення. Додавання до HNO<sub>3</sub> невеликої кількості HBr збільшує швидкість розчинення InAs, потім швидкість розчинення досягає максимуму і зменшується. В залежності від співвідношення [HNO<sub>3</sub>]/[HBr] в розчині вплив цієї взаємодії на швидкість розчинення різний. Найбільші швидкості розчинення InAs виявлені в області розчинів, збагачених на HBr. Це пояснюється тим, що при цьому утворюється найбільша кількість елементарного бромиду, і процес розчинення InAs відбувається практично в розчині Br<sub>2</sub>-HBr. В сумішах, збагачених на HNO<sub>3</sub>, процес відбувається за кінетичним механізмом, а збагачення бромідною кислотою та водою призводить до переважання дифузійних стадій розчинення. Експерименти по дослідженню розчинення InSb в

травниках на основі водних розчинів  $\text{HNO}_3\text{--HBr}$  не дали позитивних результатів, оскільки індій стибід за даними [99] погано розчиняється в сумішах цього типу. Це може бути пояснено розкладанням  $\text{SbBr}_3$ , який утворюється, під дією нітратної кислоти як результат окиснення  $\text{Sb}^{+3}$  до  $\text{Sb}^{+5}$ , та пасивацією поверхні сполуками, що утворились.

В роботі [100] при використанні розчинів  $\text{Br}_2\text{--CH}_3\text{OH}$ ;  $\text{HCl--HF--CH}_3\text{COOH}$ ;  $\text{HBr--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ ;  $\text{HBr--HCl--HNO}_3\text{--CH}_3\text{COOH}$  для підготовки підкладок галій стибіду до молекулярно-променевої епітаксії найкращі результати були отримані в розчинах останньої системи. Швидкість травлення в запропонованій травильній композиції становить  $\sim 50$  нм/хв, при цьому отримали поверхню (100) GaSb з найменшим відхиленням від стехіометрії. Показано [101], що поверхня GaSb після травлення в суміші  $\text{HBr} + \text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2$  не має ямок травлення, її стехіометрія не порушується, а швидкість травлення легко контролюється. Очевидно, використання ацетатної кислоти сприяє розчиненню галогенідів та оксидів Ga і Sb.

Авторами роботи [102] запропоновано обробляти зразки InP травником  $\text{HBr--HNO}_3$ –ацетатна кислота протягом 15-30 с для покращення адгезійних властивостей після травлення в водному розчині  $\text{HNO}_3$  та амоній нітрату. Продукти реакції на поверхні розчиняли водним розчином HF.

В роботі [103] у відтворюваних гідродинамічних умовах за допомогою диску, що обертається, досліджена кінетика хімічного травлення нелегованого і легованого InAs в розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –диметилформамід (ДМФА). Як в випадку нелегованого, так і легованого InAs процес розчинення в поліруючих розчинах лімітується дифузійними стадіями. Легування InAs оловом призводить до суттєвого зменшення швидкості розчинення. Максимальні швидкості розчинення, що мають місце в розчинах, збагачених на HBr, досягають 290 мкм/хв для нелегованого і 150 мкм/хв для легованого оловом InAs. В розчинах, збагачених на ДМФА, швидкість розчинення має мінімальні значення. Для обробки нелегованого InAs існує дві області поліруючих розчинів, що збагачені відповідно на HBr та ДМФА, а для полірування легованих оловом зразків можуть бути

використані лише розчини, збагачені на бромідну кислоту, при цьому інтервал концентрацій таких розчинів менший. Максимальні швидкості розчинення таких же зразків в розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –етиленгліколь, збагачених на  $\text{HBr}$ , досягають 510 мкм/хв для нелегованого і 230 мкм/хв для легованого оловом  $\text{InAs}$  [104].

В травниках  $\text{HBr}$ , 1 ч.  $\text{HBr}$  : 1 ч.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 1 ч.  $\text{HBr}$  : 1 ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 1 ч.  $\text{HBr}$  : 1 ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 1 ч.  $\text{HBr}$  : 1 ч.  $\text{HNO}_3$  та 1 ч.  $\text{HBr}$  : 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 5 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  вивчені характеристики хімічного травлення поверхні (001)  $\text{InP}$  через маску  $\text{SiO}_2$  та встановлено, що вони утворюють рівну гладку поверхню без ямок травлення [57]. В травильних сумішах на основі  $\text{HBr}$  досліджено характеристики травлення подвійної гетероструктури  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$  з використанням  $\text{SiO}_2$  маски [66]. Встановлено, що травники складу 1 ч.  $\text{HBr}$  : 1 ч.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 1 ч.  $\text{HBr}$  : 2 ч.  $\text{HCl}$ , 2 ч.  $\text{HBr}$  : 1 ч.  $\text{HCl}$ , 1 ч.  $\text{HBr}$  : 1 ч.  $\text{HNO}_3$ , 1 ч.  $\text{HBr}$  : 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 5 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  сприяють утворенню гладких полірованих поверхонь. У розчинах складу 1 ч.  $\text{HBr}$  : 1 ч.  $\text{HNO}_3$ , 1 ч.  $\text{HBr}$  : 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 5 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  шар  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  розчиняється швидше, ніж  $\text{InP}$ . Виявлено, що при підвищенні температури різниця швидкостей розчинення різних шарів в суміші складу 1 ч.  $\text{HBr}$  : 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 5 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  зменшується, а при  $50^\circ\text{C}$  вони вирівнюються.

В роботі [46] вивчено характеристики хімічного травлення площини (001)  $\text{GaAs}$  в травильних розчинах складу 1 ч.  $\text{HBr}$  : 1 ч.  $\text{HNO}_3$ , 1 ч.  $\text{HBr}$  : 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 1 ч.  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 ч.  $\text{HBr}$  : 1 ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  : 1 ч. (1 н  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), 1 ч.  $\text{HBr}$  : 1 ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  : 1 ч. (1 н  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Для визначення товщини знятого шару використовували маску з  $\text{SiO}_2$ , яку знімали перед вимірюваннями, що проводили за допомогою каліброваного оптичного мікроскопу шляхом порівняння глибини стравленого шару між нетравленою та травленою поверхнею. Виявилось, що такі розчини як  $\text{HBr}$ , 1 ч.  $\text{HBr}$  : 1 ч.  $\text{HCl}$  та 1 ч.  $\text{HBr}$  : 1 ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  взагалі не травлять поверхню  $\text{GaAs}$ , а суміші 1 ч.  $\text{HBr}$  : 1 ч.  $\text{HNO}_3$ , 1 ч.  $\text{HBr}$  : 1 ч.  $\text{HNO}_3$  : 1 ч.  $\text{H}_2\text{O}$  утворюють шорстку поверхню. Рівну поверхню без ямок травлення формують травники складу 1 ч.  $\text{HBr}$  : 1 ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  : 1 ч. 1 н  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  та 1 ч.  $\text{HBr}$  : 1 ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  : 1 ч. 1 н  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Автором роботи [149] визначені склади поліруючих травильних композицій і режими ХДП  $\text{GaAs}$  в розчинах систем  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –розчинник при  $T = 295\text{--}297\text{ K}$  та



швидкості обертання диску із зразками  $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$ . У розчині складу (об.%): (10-60) $\text{HNO}_3$  : (90-20) $\text{HBr}$  : (45-0) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  швидкість полірування змінюється від 1 до 310 мкм/хв.; у травнику (об.%): (10-50) $\text{HNO}_3$  : (90-50) :  $\text{HBr}$  : (50-40)диметилформамід – 2,5-290 мкм/хв. У травильній композиції складу (об.%) (10-60) $\text{HNO}_3$  : (90-40) $\text{HBr}$  : (50-0)етилєнєлїєоль швидкість ХДП зразків єалїї арсенїду становить 10-390 мкм/хв.

Розчин складу 2 ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  : 1 ч.  $\text{HBr}$ , що має назву травника Хубера, застосовується для визначення концентрації дефектів в  $\text{InP}$  [107-109]. За допомогою оптичного мієроскопу вивчали морфологію поверхні зразків  $\text{InP}$  з орієнтацією {001}, легованих S та Sn, після травлення травником складу 2 ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  : 1 ч.  $\text{HBr}$  при  $27^\circ\text{C}$  [107]. Перед хїмічною обробкою порушений шар видаляли 1 %-им розчином  $\text{Br}_2$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Час травлення збільшували від 30 с до 8 хв з кроком в 30 с, при цьому швидкість травлення становила  $\sim 0,8$  мкм/хв. Встановлено, що концентрація ямок для  $\text{InP}<\text{S}>$  становить  $(2-10) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ , а для  $\text{InP}<\text{Sn}>$  –  $10^2-10^4 \text{ см}^{-2}$ .

Для автоматичного підрахунку густини дислокацій на поверхні  $\text{InP}$  з орієнтацією {100} запропоновано розчин складу 2 ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (55 %-на) : 1 ч.  $\text{HBr}$  (47 %-на) [108]. Підкладки травили протягом 5 с при  $5^\circ\text{C}$ . Як показала перевірка зразків  $\text{InP}$  з густиною дислокацій  $10^2-10^6 \text{ см}^{-2}$ , автоматично підрахована їх густина співпадає з візуально визначеною в межах  $\pm 30 \%$ .

Особливості фігур травлення поверхні монокристалів  $\text{InP}$ , які було отримано за допомогою травника Хубера, вивчено в [109]. Досліджено чисті та леговані Fe, Ge і Zn зразки, вирощені методом Чохральського, вирізані у вигляді пластин товщиною 1 мм в напрямках [100] та [111] із верхніх та нижніх частин кристалу. Найбільш характерними фігурами є ямки травлення, борозни та смуги. При травленні цим травником на поверхні спостерігаються конічні та плоскі ямки травлення, а використання  $\text{H}_3\text{PO}_4$  меншої чистоти призводить до появи горбиків з гранями.

Вивчення хїмічного складу оксидного шару на поверхні  $\text{InP}$  після травлення в розчині, що містить 2 ч.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  : 1 ч.  $\text{HBr}$ , проводили за допомогою методів

електронної спектроскопії для хімічного аналізу (ЕСХА), ОЕС та профілюванням по глибині [110]. Зразки InP, орієнтовані в напрямку [111], полірували сумішшю  $\text{SiO}_2$  та  $\text{NaOH}$ , а потім травили Н-травником до отримання дзеркальної поверхні. Встановлено, що товщина оксидного шару становила  $\sim 30 \text{ \AA}$ , його структура негетерогенна і утворюється межа розподілу з InP. Зовнішній поверхневий шар складається в основному з In, а приповерхневий шар збагачений на Р. В окисному шарі In знаходиться у вигляді  $\text{InPO}_4$  та  $\text{InPO}_3$  в майже однакових концентраціях, а в субповерхневій області в малих кількостях виявлено  $\text{In}_2\text{O}_3$ . В оксидному шарі присутній також вуглець в формі графіту. Область під оксидним шаром збагачена на фосфор, а з ростом глибини склад підкладок наближається до стехіометричного.

Для хімічної обробки напівпровідникових матеріалів використовують травильні композиції на основі  $\text{HBr}$ , до складу яких входять інші мінеральні та органічні кислоти. В роботі [111] для зразків InP, орієнтованих в напрямках [100] та [111], розроблені травники на основі водних розчинів  $\text{HBr-HF}$  та  $\text{HBr-CH}_3\text{COOH}$ . Після травлення поверхні (100) InP розчинами  $\text{HBr-CH}_3\text{COOH}$  на ній утворюються ямки, форма яких змінюється в залежності від співвідношення компонентів. У випадку  $\text{HBr/CH}_3\text{COOH} > 0,5$  ямки мають таку ж форму, як і при травленні розчинами  $\text{HBr-HF}$  або  $\text{HBr-H}_3\text{PO}_4$ . При  $\text{HBr/CH}_3\text{COOH} < 0,33$  ямки розміщуються в напрямку [110], мають форми пірамід та прямокутників, а густина дислокацій для площин (100) і (111) складає відповідно  $(1-4) \cdot 10^4$  та  $(5-10) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ . Швидкість травлення поверхні (100) InP збільшується в цих травильних сумішах при заміні компонентів в ряду  $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{HF} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$ .

Дзеркальні поверхні (100) та (111) пластин *n*-InP та GaAs отримано при фотоелектрохімічному окисненні в розчині, який складається із еквівалентних об'ємів 2 н HF та 2 н HBr [112]. Встановлено, що механізм та енергетика фотоініційованого окиснення *n*-InP залежить від концентрації дірок на границі напівпровідник/розчин та від специфічної взаємодії з травником.

Травильні композиції на основі водних розчинів  $\text{HCl-HBr}$  та  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HBr}$  запропоновано використовувати для дослідження концентрації дислокацій на

поверхні (100) InP [113]. Для виявлення дефектів на поверхні InP підходить і суміш складу 1 ч. HBr : 10 ч. CH<sub>3</sub>COOH [111], швидкість травлення в якій становить 1,7 мкм/хв. Такий же результат досягається обробкою розчином складу 1 ч. HF : 10 ч. HBr при швидкості травлення 0,9 мкм/хв.

Для виявлення всіх дислокацій на поверхні InP пропонуються травники HCl–HBr–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [114, 115]. На поверхні (111)В розчин складу 10 ч. HBr : 1 ч. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 10 ч. HCl : 10 ч. H<sub>2</sub>O утворює чіткі ямки травлення потрібної симетрії, а на поверхні (001) – ямки подвійної симетрії, що мають пірамідальну форму, обмежені чотирма площинами (111) та витягнуті вздовж одного з напрямків [110]. Дослідження проводили на зразках InP з орієнтацією {001} та {111}, легованих Sn ( $n = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) та S ( $n = 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), що вирізалися з монокристалу, вирощеного за методом Чохральського. Їх полірували хіміко-механічно 1 %-ним розчином Br<sub>2</sub> в CH<sub>3</sub>OH для одержання дзеркальної поверхні. Оскільки ХМП поверхні (111)In таким травником не забезпечує необхідної шорсткості ( $R_z < 0,05 \text{ мкм}$ ), то досліджували стан поверхні (111)P. Після ХМП зразки очищали ацетоном або CH<sub>3</sub>OH, промивали водою та висушували продуванням чистим сухим азотом. Травлення здійснювали при кімнатній температурі протягом 2 хв. Із збільшенням вмісту H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в травильній суміші її дія може змінюватись від селективної до поліруючої [115].

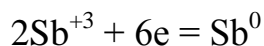
Механізм взаємодії InSb з бромним травником досліджено в [117]. Він є багатостадійним і включає в себе декілька паралельних процесів. Процес розчинення InSb в бромвмісному травнику починається з окисно-відновної реакції  $\text{InSb} + 3\text{Br}_2 = \text{InBr}_3 + \text{SbBr}_3$ . В результаті приповерхнева область дифузійного шару травника насичується іонами  $\text{Sb}^{+3}$ , і створюються умови для реакції  $\text{Sb}^{+3} + 3\text{e} = \text{Sb}^0$ . На зануреній в розчин (Br<sub>2</sub> + HBr) пластині InSb формуються області мікрокатодів та мікроанодів. Причинами утворення мікроелектродів можуть бути кристалографічна неоднорідність InSb, забруднення його поверхні, флуктуація температури, локальні зміни концентрації травника тощо. Стибій, що виділяється на мікрокатадах, компенсує негативно заряджені ділянки поверхні напівпровідника. При цьому формується гальванічна пара, що складається з Sb та

InSb, в якій Sb, що викристалізувався, є катодом, а InSb, що розчиняється – анодом. Реакції, що відбуваються на мікроелектродах, можна записати у вигляді [117]:

на *анодних ділянках* (поверхня InSb)



на *катодних ділянках* (поверхня Sb, що виділився)



Стибій в незначних кількостях може утворюватись на поверхні InSb і в результаті розчинення індій стибіду в 40 %-ній HBr:  $\text{InSb} + 3\text{HBr} = \text{InBr}_3 + \text{SbH}_3$ . Стибін, що утворюється, розкладається з виділенням елементарного стибію. Проте процес розчинення InSb в HBr проходить дуже повільно. Таким чином, при розчиненні індій стибіду в розчинах  $\text{Br}_2\text{--HBr--H}_2\text{O}$  одночасно протікають три реакції: *окисно-відновне розчинення InSb* ( $\text{InSb} + 3\text{Br}_2 = \text{InBr}_3 + \text{SbBr}_3$ ), *електрохімічне розчинення InSb* ( $2\text{InSb} + 3\text{Br}_2 = 2\text{InBr}_3 + 2\text{Sb}^{+3} + 6\text{e}$ ;  $2\text{Sb}^{+3} + 6\text{e} = \text{Sb}^0$ ) та *взаємодія стибію з бромом з утворенням SbBr<sub>3</sub>*. За даними опелектронної спектроскопії авторами робіт [65, 116] встановлено, що при травленні InSb в кислотних травниках його поверхня збагачується стибієм.

### 1.5. Фізико-хімічні властивості GaSb та GaAs

Галій стибід та галій арсенід мають кристалічну структуру, подібну до структури силіцію та германію, яка визначає їх напівпровідникові властивості. Їх відносять до алмазоподібних напівпровідників. Основні фізико-хімічні властивості GaSb та GaAs представлені в таблиці, складеній з використанням результатів, опублікованих в [150].

Сполуки GaSb та GaAs стійкі до дії води та повітря, погано розчиняються у мінеральних кислотах. В нітратній кислоті галій стибід розчиняється дуже повільно, а галій арсенід в ній пасивується.

**Фізико-хімічні властивості GaSb та GaAs**

<b>Речовина</b>	<b>GaAs</b>	<b>GaSb</b>
$T_{пл.}, ^\circ C$	1237	710
Тип структури	сфалерит	сфалерит
Параметри решіток, пм	$a = 565,26$	$a = 609,51$
Густина, $г\cdot см^{-3}$	5,32	5,61
$-\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$74,1 \pm 0,2$	$44,2 \pm 1,6$
$S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	$64,21 \pm 0,42$	$76,10 \pm 0,84$
$\Delta S_{пл.}$ , Дж/(моль·К)	105,40	66,14
$\Delta E_g$ , еВ (300 К)	1,428	0,72
Рухливість електронів, $см^2/(В\cdot с)$	8000-8500	4000
Рухливість дірок, $см^2/(В\cdot с)$	400-420	700-1400

**Висновки з літературного огляду**

Аналіз літературних даних свідчить про те, що для хімічної обробки GaSb та GaAs запропоновано не дуже велику кількість травильних композицій, які можна використовувати для хімічного полірування поверхні вказаних напівпровідників. До складу багатьох досліджуваних травників входить нітратна та хлоридна, бромідна або фторидна кислоти. Але механізм і кінетика гетерогенних процесів розчинення GaSb та GaAs в розчинах цих травильних композицій не були досліджені достатньою мірою. Відсутність таких експериментальних даних не давала можливості оптимізувати склади травильних композицій та методики полірування поверхні GaSb та GaAs.

Бромвмісні травники, які застосовують для хімічного травлення вказаних напівпровідникових матеріалів, характеризуються великою токсичністю та вимагають особливих умов зберігання, що ускладнює їх використання.

Особливості травлення галій стибіду та галій арсеніду в бромвиділяючих та хлорвиділяючих травильних композиціях, в яких при взаємодії вихідних компонентів виділяється бром або хлор, не досліджені. В той же час використання таких розчинів дає можливість замінити бром- та хлорвмісні суміші, контролювати швидкість травлення матеріалу і якість його поверхні, змінюючи співвідношення компонентів.

Серед робіт, присвячених проблемам хімічної підготовки поверхні напівпровідникових сполук, своєю фундаментальністю та науковим підходом до розробки нових травильних композицій, оптимізації їх складів та технологічних режимів можна відмітити роботи, що виконуються в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України [27, 49, 83, 91, 98, 99, 103, 104, 117]. На час постановки даної роботи співробітниками було запропоновано для використання розчини за участю нітратної кислоти: хлорвиділяючі та бромвиділяючі травники для хімічної обробки поверхні InSb, InAs, CdTe та твердих розчинів на їх основі. Для інших напівпровідникових сполук типу  $A^{III}B^V$  такі розчини практично не використовувалися. Саме тому для оптимізації складу травильних композицій та вибору надійних режимів обробки поверхні монокристалічних зразків і плівок GaSb та GaAs необхідні систематичні дослідження хімічної взаємодії вказаних напівпровідникових матеріалів з різними хімічними розчинами з використанням різних окисників та розчинників.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

#### 2.1. Попередня обробка поверхні напівпровідників перед хімічним травленням

Для виготовлення інтегральних мікросхем та напівпровідникових приладів використовують два основних методи – напівпровідниковий та плівковий. Перший метод полягає у локальній обробці мікроділянок напівпровідникових кристалів та наданні їм властивостей, які характерні для окремих елементів і їх сполук (напівпровідникові інтегральні мікросхеми). Другий – у пошаровому нанесенні тонких плівок різних матеріалів на основу (підкладку) та формуванні на них схем елементів (плівкові інтегральні мікросхеми).

Важливе значення при виготовленні інтегральних мікросхем цими двома методами має якість обробки поверхні напівпровідникових пластин та підкладок, на які мають бути нанесені елементи гібридних та плівкових інтегральних мікросхем, міжелементних або міжкомпонентних сполук, контактних ділянок. За технологічними вимогами вони повинні бути досконалими за атомною будовою і мати високу точність геометричних параметрів, для чого необхідно розробляти оригінальні технології механічної, хіміко-механічної і хімічної обробки монокристалічних пластин та плівок. Така обробка складається з декількох стадій, які включають в себе *розрізування* зразка на окремі пластини; *шліфування* їх вільним або зв'язаним абразивом; *полірування* пластин алмазними пастами; *хіміко-механічне полірування (ХМП)* пластин; *очистка і відмивка* поверхні підкладок від забруднень; *хіміко-динамічне полірування (ХДП)* підкладок в різних середовищах; *фінішна очистка* підкладок. В даній роботі основна увага приділяється розробці травильних композицій для одного з методів хіміко-динамічної обробки поверхні напівпровідникових пластин, а саме ХДП.

**Різка кристалів.** Зразки GaSb та GaAs вирізали із вирощених монокристалічних зливків за допомогою струнної різки з алмазним напиленням, при цьому струна постійно змочувалась дистильованою водою. Різка монокристалічних злитків напівпровідників на пластини супроводжується інтенсивним механічним впливом на поверхню та надає їй значних порушень і певного ступеню шорсткості. В [1] відмічається, що в результаті різки алмазним кругом порушений шар для GaSb становить 60-80 мкм, а для GaAs – 34-42 мкм.

Послідуючі механічні процеси шліфування і полірування, що використовуються для надання пластинам заданої товщини, також залишають після себе порушений шар: сколи, тріщини, виступи і впадини різних розмірів. Експериментальні дані про глибину порушених шарів одних і тих же напівпровідників після механічної обробки однаковими матеріалами різні.

**Шліфування поверхні.** Після різки для шліфування поверхні використовували абразивні порошки марок M10 та M5. Шліфувальні суміші готували у вигляді водних суспензій абразивних порошків з водою. Після механічного шліфування на скляному шліфувальнику вільним абразивом суспензії порошку в залежності від діаметра абразивних частинок товщина порушеного шару становить 18-28 мкм для GaSb та 10-25 мкм для GaAs [1].

**Механічне полірування.** Для видалення приповерхневих структурно-дефектних шарів, що утворюються при різці та шліфовці, проводили механічне полірування зразків. Механічно поліровані поверхні займають проміжне положення між шліфованими і травленими: товщина порушеного шару в них є близькою до товщини порушеного шару травлених поверхонь, а його структура подібна до структури порушеного шару при шліфуванні. Під час полірування використовують абразивні порошки переважно субмікронних фракцій і відносно малі контактні навантаження, тому в результаті послідовно видаляються пластично деформовані приповерхневі мікрооб'єми [119]. Нами проводилось полірування на алмазних пастах марок АСМ 7/5, потім АСМ 3/2 і АСМ 1/0 із поступовим зменшенням розміру зерна абразиву.



Механічно полірована поверхня GaSb та GaAs стабільна в часі, однак вона не є структурно досконалою. Мікрорельєф, що утворюється на поверхні в результаті механічного полірування, представляє собою по-різному орієнтовані мікроділянки поверхні, які мають різну швидкість розчинення. При цьому утворений деформований шар по всій поверхні має однакову товщину [72].

**Хімічне травлення.** Отримана в результаті струнної різки та процесів шліфування і механічного полірування поверхня є структурно недосконалою, а поверхневий шар деформований, тому для покращення якості поверхневого шару доцільно застосовувати ХМП. Приповерхневий порушений шар, що формується в підкладках GaAs та GaP після різних видів обробок, досліджено в роботі [120]. Зміну якості шару визначали за зміною середньої величини швидкості травлення в травнику складу  $10 \text{ Br}_2 : 1$  етиленгліколь та по мікрофотографіях поверхні, зроблених за допомогою металографічного мікроскопу МІМ-7. Встановлено, що із збільшенням глибини стравленого шару швидкість розчинення зменшується, і на глибині 6-8 мкм вона стає мінімальною. Така закономірність спостерігається і в напівпровідникових матеріалах GaSb та пояснюється утворенням ущільненого шару, що є результатом деформації стискання. Вона виникає в глибинному шарі підкладки після обробки поверхні. Швидкість травлення на деякій критичній глибині стає постійною та не залежить від товщини стравленого шару. Така глибина травлення вважається товщиною порушеного шару. Для GaAs товщина порушеного шару становить 9-10 мкм.

Перед дослідженням проводили хімічне травлення зразків GaSb та GaAs травниками того ж складу, у якому в подальшому проводили процес травлення чи ХДП, видаляючи з поверхні пластин шар товщиною 50-100 мкм.

**Міжопераційна очистка.** Міжопераційна очистка застосовується для видалення з поверхні забруднень на різних стадіях виготовлення робочих елементів напівпровідникових пристроїв: після різки, шліфування, механічного та хіміко-механічного полірування. Спочатку видаляються фізичні або механічні забруднення (порошинки, частинки абразивних і металічних матеріалів та волокон, напівпровідника, що викришився). Органічні забруднення (змазки, клеї,

рештки суспензії, відбитки пальців та ін.) остаточно видаляються в процесі знежирювання в органічних розчинниках.

Міжопераційну очистку пластин GaSb та GaAs проводили після кожного етапу механічної обробки поверхні. Так, після різки, шліфування вільним абразивом і механічного полірування залишки шліфувальних суспензій, частинки матеріалу, бруд і т. ін. видаляли за такою технологічною схемою: промивка зразків у дистильованій воді із додаванням поверхнево-активних речовин; промивка у дистильованій воді; знежирювання в етиловому спирті; знежирювання у ацетоні; висушування в потоці сухого повітря.

## 2.2. Дослідження швидкості розчинення напівпровідників

Процеси хімічного розчинення напівпровідників досліджували, вивчаючи залежності швидкості травлення від температури, швидкості перемішування розчину та складу травника. Це вимагало створення стабільних і відтворюваних гідродинамічних та температурних режимів.

Відтворювані гідродинамічні умови обтікання пластини травником досягалися за допомогою диску, що обертається, який забезпечував однакову доступність поверхні в дифузійному відношенні, можливість точного розрахунку дифузійного потоку, а також стаціонарний режим роботи [121-123]. Однак метод “класичного” диску, що обертається, у зв’язку з великою витратою напівпровідникового матеріалу (пластину вирізають у формі круглої шайби, центр якої суміщають з віссю обертання) виявився неприйнятним для наших досліджень. Нами використовувалася установка на основі дискового електроду з кільцем, що широко застосовується в електрохімії, і в якій реалізується один із варіантів диску, що обертається – так званий “лакований” диск.

Густина дифузійного потоку на “нелакованій” частині диску визначається формулою [124]:

$$j = D (\partial C / \partial Z)_S = \begin{cases} 0, r < r_{1,0} \\ D C_S / \delta_D, r \geq r_{1,0} \end{cases} \quad (2.1)$$

де  $r$  – відстань до осі обертання, а  $r_{l,0}$  – радіус “лакованої” частини диску.

Товщина граничного дифузійного шару для “лакованого” диску також залежить від відстані до осі обертання  $r_i$  та описується формулою:

$$\delta_D = 1,63 (v/\omega)^{1/2} (D/v)^{-1/3} [1-(r_{l,0}^3/r^3)]^{1/3} \quad (2.2)$$

На периферійній частині диску ( $r \gg r_{l,0}$ ) товщина граничного дифузійного шару прямує до постійного значення, яке рівне:

$$\delta_{D\infty} = 1,63 (v/\omega) (D/v)^{-1/3} \quad (2.3)$$

Для подібності гідродинамічних умов потоків необхідною і достатньою умовою є рівність відповідних їм чисел Рейнольдса ( $R_l = r^2 \omega / \nu$ ). В проведених нами дослідах завжди використовували один і той самий диск, а зміну в'язкості розчину компенсували зміною швидкості обертання диску. При швидкості обертання  $150 \text{ хв}^{-1}$  для дисків з  $r = 60\text{-}70 \text{ мм}$  у водних розчинах числа Рейнольдса не перевищують 3500-4000, тобто зберігається ламінарність потоку травника і справедливність формул (2.1) та (2.2).

Для дослідження кінетики і механізму розчинення напівпровідників, розмежування характеру перебігу реакцій, їх стадій і визначення лімітуючих процесів використовували методику диску, що обертається і відповідний пристрій для практичної її реалізації (установка хіміко-динамічного полірування) (рис.2.1). Зразки наклеювали на кварцові або тефлонові підкладки за допомогою піцеїну. Товщину підкладок вибирали таким чином, щоб поверхня кристалу, який розчиняється, і поверхня фторопластового тримача знаходились у одній площині. Підкладки утримувались в заглибинах зовнішнім широким кільцем (8-12 мм), що дозволяло уникати крайових турбулентних потоків.

Основну роль у визначенні характеру процесу відіграє залежність швидкості розчинення напівпровідника від швидкості обертання диску в координатах  $v \sim \gamma^{1/2}$ , де  $v$  – швидкість травлення,  $\gamma$  – швидкість обертання диску. Графічна побудова такої залежності дозволяє визначати характер процесу розчинення (рис. 2.3), а також виключати вплив на швидкість та характер процесу хімічного травлення таких побічних ефектів, як каталіз, пасивація та інші, що мають місце при розчиненні напівпровідника. Якщо швидкість реакції визначається

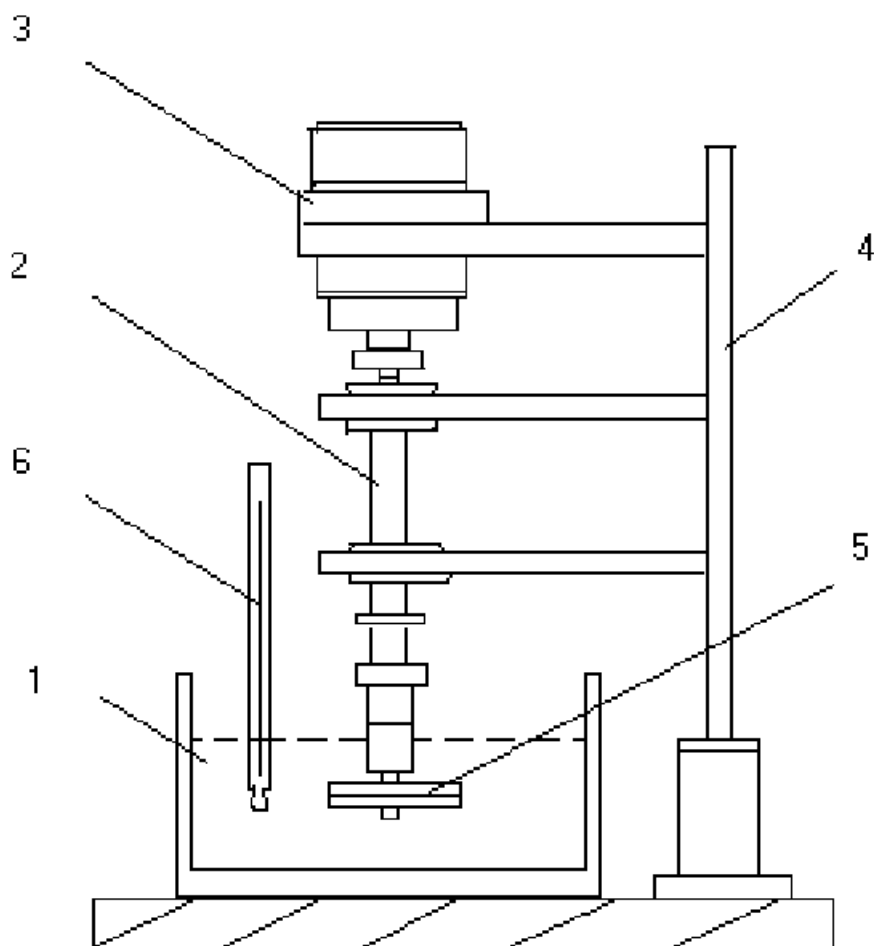


Рис. 2.1. Пристрій для дослідження кінетики розчинення напівпровідників методом диску, що обертається: 1 – ємність з травником; 2 – вал електродвигуна; 3 – електродвигун; 4 – стійка ; 5 – диск з закріпленими зразками; 6 – термометр.

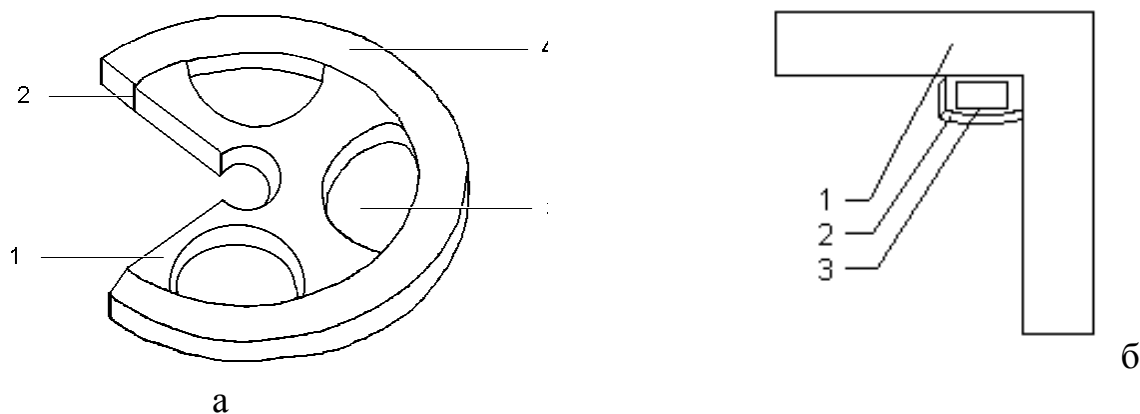


Рис. 2.2. Диск для розміщення зразків (а): 1 – підставка; 2 – зовнішнє кільце; 3 – заглиблення для зразка; 4 – з'єднання підставки з зовнішнім кільцем; та шаблон для вимірювання товщини пластин (б): 1 – шаблон; 2 – підкладка; 3 – пластина, що досліджується

міжфазним перетворенням і вона не залежить від швидкості перемішування рідкої фази (рис. 2.3, область II, крива 2), то гідродинамічний рух рідини в умовах дослідів не є суттєвим. Якщо ж процес протікає у дифузійній або змішаній області (рис. 2.3, області I і III), то гідродинамічні умови перемішування рідини є визначальними. У цьому випадку недотримання певних вимог гідродинаміки або застосування довільних умов перемішування призводить до великої похибки досліду та невідтворюваності результатів і ускладнює визначення лімітуючих стадій процесу.

Оскільки швидкість розчинення може бути виражена рівнянням:

$$v^{-1} = 1/kC_0 + (a/DC_0) \gamma^{-1/2}, \quad (2.4)$$

де  $k$  – константа швидкості реакції;  $C_0$  – концентрація активного компонента;  $D$  – коефіцієнт дифузії компонента в розчині;  $a$  – стала, то особливо ефективною є побудова залежностей швидкості травлення від швидкості перемішування в координатах  $v^{-1} \sim \gamma^{-1/2}$ . При процесі, що лімітується стадією дифузії і сприяє формуванню полірованої поверхні, таку залежність можна екстраполювати в початок координат (рис. 2.4, *пряма 1*), оскільки перший член рівняння (2.4) стає рівним нулю. При збільшенні ролі поверхневої (хімічної) реакції в загальному процесі кут нахилу (*прямі 3*) стає меншим, а у випадку лімітування процесу хімічною реакцією пряма стає паралельною осі абсцис (*пряма 4*), оскільки в цьому випадку вже другий член рівняння (2.4) дорівнює нулю. При змішаному механізмі процесу пряма або її екстраполяція (*пряма 2*) відтинає на осі ординат відрізок, який дорівнює  $1/kC_0$ .

Температурна залежність швидкості розчинення описується рівнянням Арреніуса:

$$v = C_E e^{-E_a/RT} \quad (2.5)$$

Для підтвердження даних, отриманих із залежностей швидкості травлення від швидкості обертання диску, будуються також залежності швидкості розчинення напівпровідника від температури розчину в координатах  $\ln v \sim 1/T$ , за допомогою яких визначають уявну енергію активації процесу ( $E_a$ ). Припускають, що  $E_a$

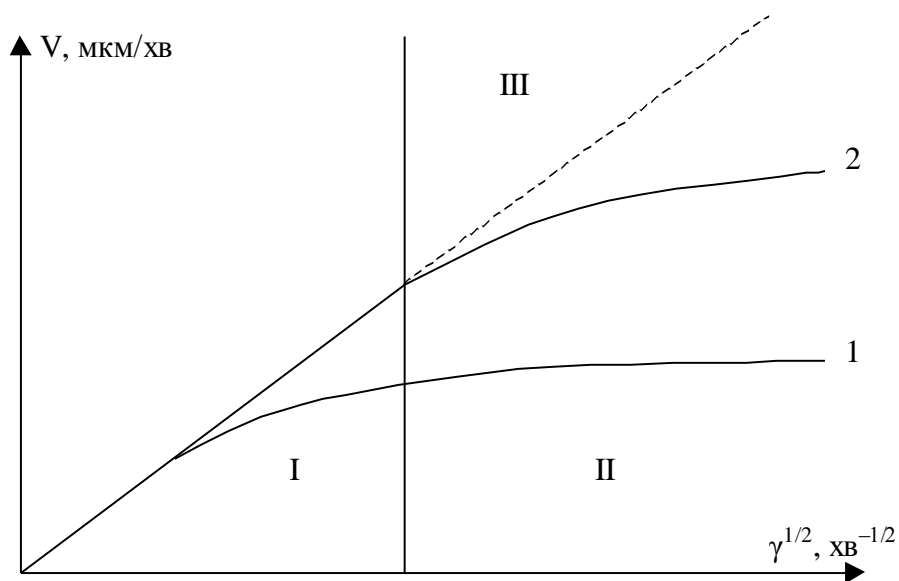


Рис. 2.3. Залежність швидкості розчинення ( $v$ ) від числа обертів диску ( $\gamma^{1/2}$ ): *I* – змішаний, *II* – кінетичний, *III* – дифузійний механізм розчинення.

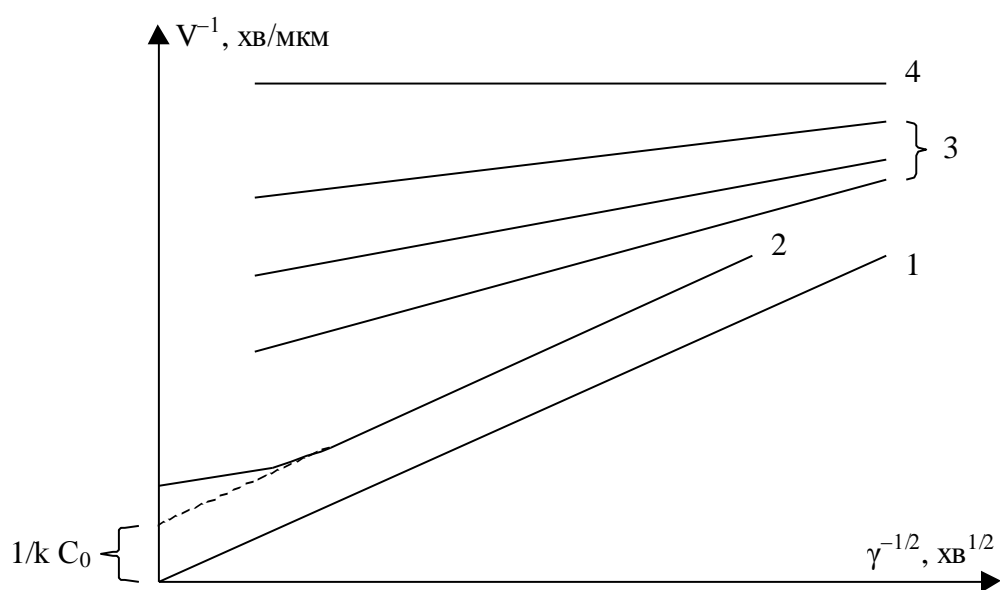


Рис. 2.4. Залежність швидкості розчинення ( $v^{-1}$ ) від швидкості перемішування розчину ( $\gamma^{-1/2}$ ).

для процесів, що лімітуються стадією дифузії, не перевищує  $25\text{--}30 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , тоді як  $E_a$  процесів розчинення, що обмежуються швидкістю хімічної реакції, може значно перевищувати величину  $30\text{--}35 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  [2].

Для забезпечення стабільних температурних режимів травлення пластин проводили в термостатованій комірці, в якій витримували розчин протягом 40-60 хв (точність складала  $\pm 0,5 \text{ K}$ ).

Швидкість травлення визначали по зменшенню товщини кристалу [125] за допомогою годинникового індикатора ІЧ-1 з точністю  $\pm 0.5 \text{ мкм}$ . Час травлення вибирали таким чином, щоб за одну обробку знімалось 20-50 мкм матеріалу. Різницю товщини визначали як середнє арифметичне трьох-чотирьох вимірювань в одних і тих же точках пластини до і після травлення (розбіжність в товщині не перевищувала 5 %). Для того, щоб індикатор попадав в одну й ту ж точку пластини, застосовували спеціальний шаблон (рис. 2.2, б), який встановлювали на вимірювальний столик годинникового індикатора. Перед проведенням експериментів з поверхні пластин видаляли 25-60 мкм порушеного при механічній обробці шару в травильному розчині того ж складу, в якому проводився процес наступного травлення матеріалу. Після травлення зразки промивали дистильованою водою.

### **2.3. Оптимізація складу травника за допомогою математичного планування експерименту**

При дослідженні процесу розчинення особливе значення має як вибір компонентів травника, так і підбір їх співвідношення. Систематизувати вибір співвідношення компонентів розчину дозволяє побудова діаграм „*склад – властивість*”. Для побудови таких діаграм можна використовувати метод симплексних ґраток Шеффе [126-128], який є одним із варіантів математичного планування експерименту і дозволяє значно скоротити число досліджень, необхідних для вивчення багатоконпонентних систем.

В основу методу покладено розташування експериментальних точок у вузлах симплексних ґраток у тих випадках, коли властивості розчинів залежать від складу, а не від їх кількості. Результати досліджень представляють у вигляді емпіричних рівнянь, що не потребують складних геометричних побудов і дозволяють визначати властивості розчинів безпосередньо за допомогою розрахунку. При цьому враховуються властивості геометричних фігур, за допомогою яких зображають склад багатокомпонентної системи:

- 1) склад  $q$ -мірної системи задається  $(q - 1)$ -мірним симплексом;
- 2) кожній фазі або комплексу фаз, що знаходяться у рівновазі, відповідає певний геометричний образ або своє рівняння (*принцип відповідності*);
- 3) при безперервній зміні складу системи безперервно змінюються і її властивості, і рівняння, яке зв'язує ці величини, також є неперервним (*принцип неперервності*).

Будь яку неперервну функцію такого роду можна розкласти в ряд Тейлора, і зміна властивостей розчинів може бути виражена поліномом від значень незалежних змінних  $x_1, \dots, x_q$ , де  $x_i$  – кількість  $i$ -того компоненту в суміші. В результаті залежність швидкості травлення від складу травника в трьохкомпонентній системі можна виразити функцією  $y = f(x_1, x_2, x_3)$ , яку будують на основі експериментальних даних по визначенню швидкості розчинення в точках симплекс-ґраткових планів. Основною передумовою методу симплексних ґраток є нормування суми незалежних змінних – концентрацій компонентів розчину (сума концентрацій всіх компонентів дорівнює 1).

У випадку  $q$ -компонентної системи найбільш доцільно при оптимізації складу травників використовувати рівняння четвертої степені, коефіцієнти якого визначаються на основі результатів експериментів вимірювання властивостей (в нашому випадку швидкості травлення) в точках планів Шеффе. Деякі з варіантів симплексних ґраток для одержання наближення різних степенів приведено на рис. 2.5, а число експериментів для одержання того чи іншого наближення для деяких багатокомпонентних систем подано в табл. 2.1.



На кривих залежності „*склад травника – швидкість травлення*” практично для всіх систем розчинів існує область пасивації. Швидкість травлення в таких точках дорівнює нулю, тим самим порушуються *принципи відповідності і неперервності*. Якщо точки планів Шеффе попадають в пасивуючу область, то такий формальний підхід приводить до сильного викривлення залежності. Крім того, для практичного застосування дослідників цікавлять області складів травників, властивості яких попадають в інтервал  $y_1 \leq y \leq y_2$ . Для зображення таких областей спочатку розраховують емпіричне рівняння для всього інтервалу концентрацій, що вивчається, і розв’язуючи його, знаходять області, в яких  $y \leq 0$  (області пасивації),  $y \leq y_1$  і  $y \geq y_2$  для дослідження складів, властивості яких знаходяться в потрібному інтервалі. Це рівняння лише наближено описує реальні залежності. Тому в подальшому необхідно виділяти області складів травників, що є цікавими для дослідника, і будувати для них нові симплекс-граткові плани.

Для перевірки адекватності тієї чи іншої моделі (рівняння регресії визначеної степені) використовували критерій Стюдента (*t*-критерій), проводячи вимірювання властивостей швидкостей розчинення в деяких контрольних точках та оцінюючи при цьому дисперсію дослідів. Для цієї мети використовували рівняння:

Таблиця 2.1

**Число дослідів для отримання наближень різної степені для деяких багатокомпонентних систем**

Число компонентів	Степінь наближення			
	2	3 (неповне)	3	4
3	6	7	10	15
4	10	14	20	35
5	15	25	35	70
6	21	41	56	126
8	36	92	120	330

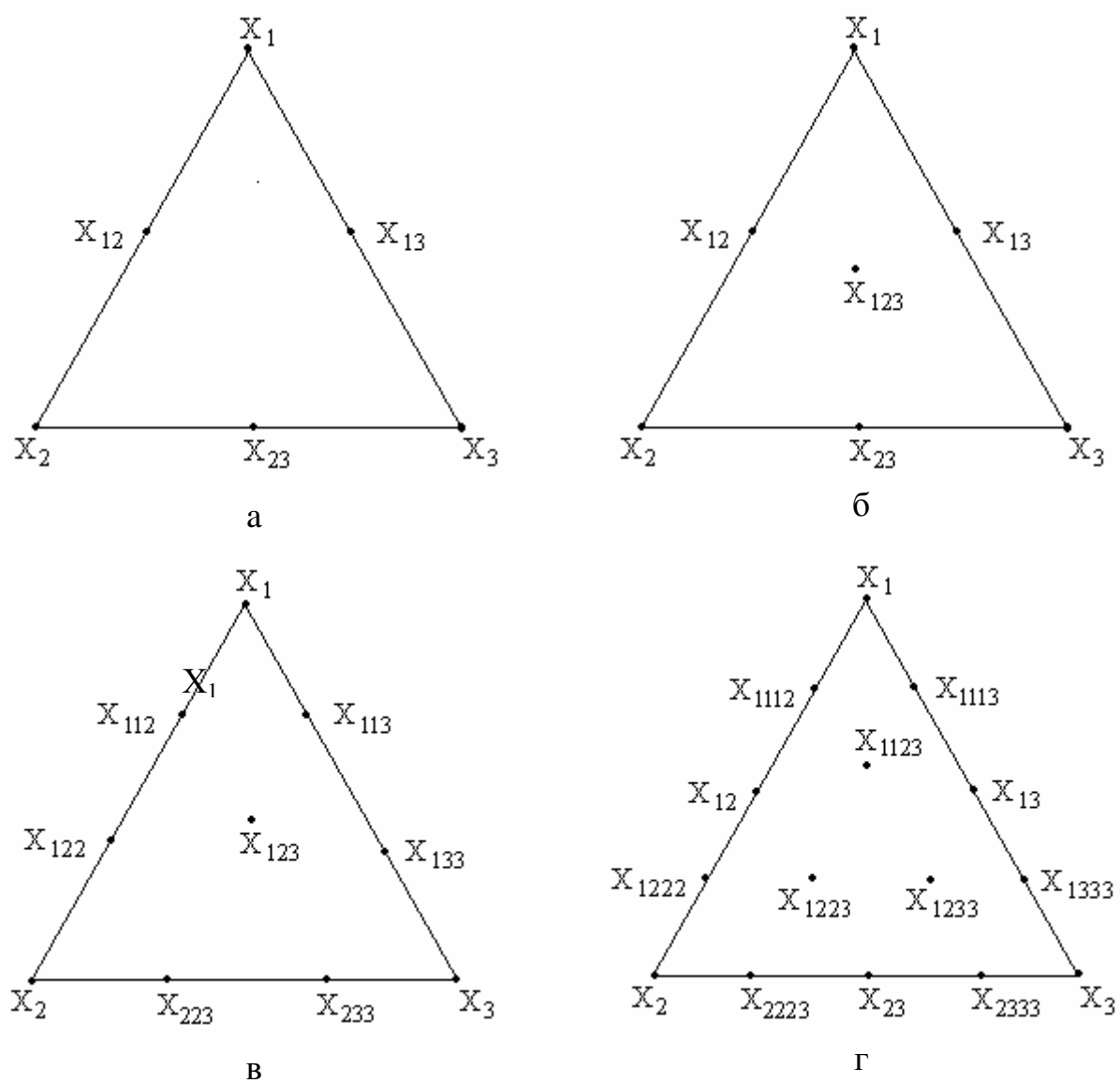


Рис. 2.5. Симплекс-граткові плани (плани Шеффе) для побудови квадратичного (а), неповного кубічного (б), кубічного (в) і четвертої степені (г) наближень.

$$t_{\alpha/l,f} = \Delta y \sqrt{n} / (\sigma_{\bar{y}} \sqrt{1 + \xi}), \quad (2.7)$$

де  $\Delta y = y_{\text{експ}} - y_{\text{розрах}};$   $n$  – число дослідів;  $\sigma_{\bar{y}}$  – середньоквадратична похибка дослідів;  $\xi$  – величина, що залежить від положення точки на концентраційному трикутнику (визначається з контурних карт [129, 130]  $l$  – число контрольних точок;  $f$  – число ступенів свободи при визначенні дисперсії дослідів;  $\alpha$  – довірчий рівень (0,05). Кількість точок для перевірки і область, де вони розташовані, вибирається не випадково, а в найбільш цікавій з точки зору практичного використання області.

Методом математичного планування на симплексі побудовано всі приведені в роботі залежності „склад травника – швидкість травлення” і „склад травника – потенціал саморозчинення” та проведена оптимізація складів травильних композицій для обробки поверхонь GaSb і GaAs.

Наведемо приклад послідовної побудови емпіричної функції, що описує залежність „склад травника – швидкість травлення” GaSb в системі  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –лактатна кислота (рис. 2.6). Матриця планування для цього випадку наведена в табл. 2.2. Досліди проводили на установці для ХДП з використанням диску, що обертається, а перевірку адекватності моделі четвертої степені наближення за даними дослідів в чотирьох контрольних точках проводили шляхом порівняння  $t_{\alpha/l,f}$ -критерію з його табличним значенням (табл. 2.3). Оскільки у всіх випадках  $t_{\text{експ}} < t_{\text{табл}}$  ( $t_{\text{табл}} = 2,77$ ), то отримане нами емпіричне рівняння типу:

$$y = 10,00x_1 + 27,75x_2 + 0,00x_3 + 220,50x_1x_2 + 11,00x_1x_3 - 54,50x_2x_3 + 12,67x_1x_2(x_1-x_2) - 27,92x_1x_3(x_1-x_3) - 72,67x_2x_3(x_2-x_3) + 118,00(x_1-x_2)^2x_1x_2 - 9,49(x_1-x_3)^2x_1x_3 - 57,63(x_2-x_3)^2x_2x_3 - 1166,45x_1^2x_2x_3 - 901,20x_1x_2^2x_3 - 41,39x_1x_2x_3^2 \quad (2.8)$$

адекватно описує поверхню однакових швидкостей травлення GaSb в розчинах системи  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –лактатна кислота. Розв’язок рівняння і розрахунок коефіцієнтів проводили на персональному комп’ютері.

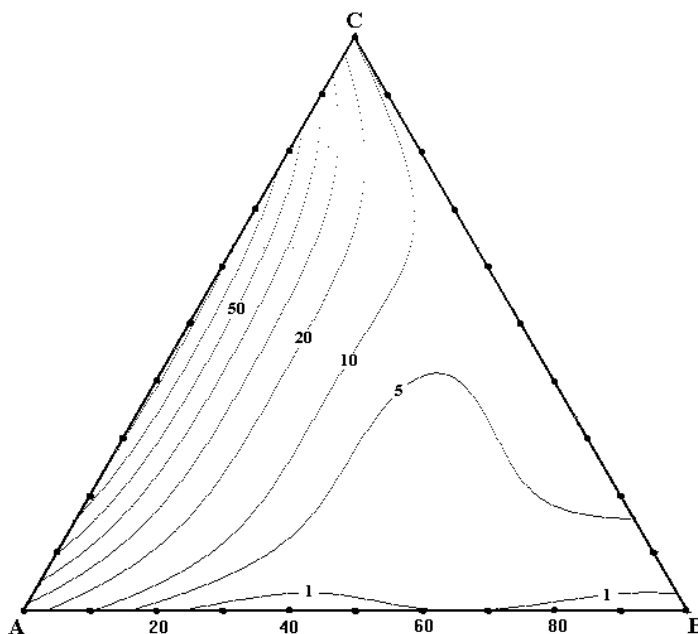


Рис. 2.6. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaSb ( $T = 293\text{ K}$ ,  $\gamma = 110\text{ хв}^{-1}$ ) в розчинах систем  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –лактатна кислота при об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3\text{:HCl:C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  у вершинах **A**, **B** і **C** відповідно: **A** – 10:90:0; **B** – 10:10:80 та **C** – 90:10:0.

#### 2.4. Вимірювання електродних потенціалів саморозчинення

Для з'ясування причини виділення Sb при взаємодії GaSb з розчинами систем  $\text{HNO}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$  (ацетатна, лактатна кислоти) та  $\text{HNO}_3\text{--HBr--H}_2\text{O}$  вимірювали електродні потенціали саморозчинення галій стибіду та його складових компонентів в тих же розчинах, в яких досліджували концентраційну залежність швидкості травлення. Для цього використовували вольтметр Ш-4313, вхідний активний опір якого при вимірюванні напруги постійного струму складав не менше 100 мОм, а вхідний струм не перевищував 2 нА. Такі характеристики приладу дозволяють вимірювати потенціал саморозчинення без зміни рівноважного стану досліджуваної системи. Вимірювання потенціалу здійснювали після стабілізації його значення через 2 хв після занурення зразка в розчин, а електродом порівняння було обрано хлорсрібний електрод ЕВЛ-1МЗ.

**Матриця планування для отримання моделі четвертої степені наближення в трикутнику  $x_1x_2x_3$  системи  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –лактатна кислота**

В кодованому масштабі, об. долі			В натуральному масштабі, об. %			Швидкість травлення, мкм/хв
$x_1$ (C)	$x_2$ (A)	$x_3$ (B)	$\text{HNO}_3$	$\text{HCl}$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	GaSb
0	1,0	0	10	90	0	27,75
0,25	0,75	0	30	70	0	69,00
0,5	0,5	0	50	50	0	74,00
0,75	0,25	0	70	30	0	62,50
1,0	0	0	90	10	0	10,00
0,75	0	0,25	70	10	20	6,50
0,5	0	0,5	50	10	40	7,75
0,25	0	0,75	30	10	60	6,75
0	0	1,0	10	10	80	0,10
0	0,25	0,75	30	10	60	0,80
0	0,5	0,5	50	10	40	0,25
0	0,75	0,25	70	10	20	1,00
0,25	0,5	0,25	50	30	20	12,10
0,5	0,25	0,25	30	50	20	12,25
0,25	0,25	0,5	30	30	40	3,60

Таблиця 2.3

**Перевірка адекватності моделі четвертої степені за результатами експериментів в контрольних точках при травленні GaSb в розчинах системи  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –лактатна кислота**

№ досліджу	Склад розчину, долі одиниці			$Y_{\text{експ}}$	$Y_{\text{розрах}}$	$ \Delta y $	$\zeta$	$t$
	$x_1$	$x_2$	$x_3$					
1	0,45	0,33	0,22	16,00	15,53	0,47	0,81	0,87
2	0,32	0,30	0,38	4,75	4,61	0,14	0,68	1,08
3	0,67	0,07	0,26	9,50	9,77	0,27	1,2	1,30
4	0,62	0,28	0,10	36,10	36,04	0,06	1,15	0,58
5	0,16	0,69	0,15	23,5	23,33	0,17	1,4	2,19

## 2.5. Мікроструктурні дослідження

При мікроскопічному дослідженні поверхні зразків промені світла, що падають під кутом до поверхні, розсіюються сторонніми частинками або дефектами і роблять їх помітними у вигляді різноманітних точок, тонованих різними відтінками ділянок і т.д. [147].

Мікроструктуру фотографували в білому світлі за допомогою універсального контрольного мікроскопу ZEISS JENATECH-inspection з відеокамерою при збільшенні від  $25\times$  до  $1600\times$ . Максимальний діаметр поля зору становив від 200 до 250 мм. Після проведення досліджень були отримані фотографії мікроструктури поверхні зразків, протравлених в розроблених травильних композиціях.

## 2.6. Профілометрія поверхні напівпровідників

Для вивчення мікрорельєфу і структури поверхні пластин після різних технологічних операцій було застосовано механічний контактний метод вимірювання шорсткості поверхні. Дослідження проводилось за допомогою профілометра ДЕКТАК 3030 auto II. Він дозволяє точно виміряти вертикальні відхилення від середньої лінії – мікронерівності, що лежать у межах розкиду по висоті від 100 мкм до 50 Å (точність вимірювання становить  $\pm 1\%$ ). З одержаних профілограм визначалось середнє значення висоти мікронерівностей  $R_z$ . Для цього на графічному зображенні профілю поверхні пластин вимірювали значення десяти точок (п'ять найбільших піків  $h_{i\max}$  та п'ять найбільших заглиблень  $h_{i\min}$ ) в межах базової довжини (1,0 мм) для середньої лінії, що має форму відрізка прямої, а  $R_z$  обчислювали з виразу [1]:

$$R_z = \left( \frac{\sum_{i=1}^5 h_{i \max} - \sum_{i=1}^5 h_{i \min}}{5} \right)$$

## 2.7. Вихідні матеріали

Для виконання роботи було використано такі матеріали:

GaSb – напівпровідникової чистоти

GaAs – n типу, (100), напівпровідникової чистоти

Sb – напівпровідникової чистоти

Нітратна кислота ( $\text{HNO}_3$ ) – 70 %-на, ос.ч.

Хлоридна кислота ( $\text{HCl}$ ) – 35 %-на, х.ч.

Бромідна кислота ( $\text{HBr}$ ) – 48,5 %-на, х.ч.

Ацетатна кислота ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) – 100 %-на (льодяна), х.ч.

Лактатна кислота [ $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ ] – 40 %-на, х.ч.

Цитратна кислота [ $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$ ] – 18 %-на, х.ч.

Оксалатна кислота [ $(\text{COOH})_2$ ] – 6,4 %-на, х.ч.

Тартратна кислота [ $\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{COOH})_2$ ] – 27 %-на, х.ч.

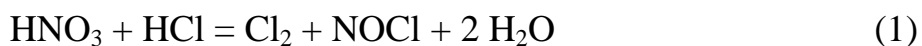
### РОЗДІЛ 3

## КІНЕТИКА ТА МЕХАНІЗМ ПРОЦЕСУ РОЗЧИНЕННЯ GaSb та GaAs В ВОДНИХ РОЗЧИНАХ $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ ТА $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –РОЗЧИННИК

### 3.1. Травлення GaSb в водних розчинах $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ та $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –розчинник

Для хімічної обробки напівпровідникових сполук типу  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  і, зокрема, галій стибіду, як галогенвиділяючі розчини часто використовуються травильні композиції, що містять в ролі окисника гідроген пероксид [143-145]. Тому на першому етапі цього дослідження було вивчено характер фізико-хімічної взаємодії GaSb з водними розчинами  $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{HCl}$  та  $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{HCl}$ – $\text{CH}_3\text{COOH}$  [146]. Встановлено, що одержати поліровану поверхню GaSb з використанням таких розчинів неможливо: поверхня завжди стає матовою з плівками сіро-чорних відтінків, швидкість травлення при цьому знаходиться в інтервалі 0,1-1 мкм/хв. Розчинення досліджуваних напівпровідників в травниках  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$  та  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –розчинник призводить до формування різних за якістю поверхонь, що спонукає до більш детального дослідження характеру розчинення.

В водних розчинах, до складу яких входить нітратна та хлоридна кислоти, окисником виступає як  $\text{Cl}_2$ , так і нітрозил хлорид, які утворюються в результаті реакції:



В залежності від співвідношення компонентів розчину в надлишку може бути  $\text{HNO}_3$ , яка в цьому випадку також виконує роль окисника, або  $\text{HCl}$ , яка розчиняє продукти реакції. Органічні кислоти, які часто вводять в такі суміші, сприяють розчиненню продуктів окиснення напівпровідника шляхом їх зв'язування в комплексні сполуки [142].



### 3.1.1. Взаємодія галій стибіду з водними розчинами $\text{HNO}_3\text{--HCl}$

На рис. 3.1 представлена залежність швидкості розчинення GaSb та Sb від вмісту нітратної кислоти в водних розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$  при температурі 293 K та швидкості обертання диску  $110 \text{ хв}^{-1}$ . Видно, що закономірності зміни швидкостей розчинення для GaSb та Sb подібні між собою, однак для GaSb її значення більші і змінюються від 2 до 75 мкм/хв, а для Sb – від 2 до 23 мкм/хв. При цьому найбільші швидкості розчинення досліджуваних матеріалів спостерігаються в розчинах, що містять 30-70 об. %  $\text{HNO}_3$  що відповідає мольному вмісту нітратної кислоти 0,37-0,76. При об'ємному вмісті  $\text{HNO}_3$ , що складає 70-90 і менше 20 об. %, помічено різке зменшення швидкості розчинення зразків галій стибіду до 10-27 мкм/хв та стибію до 10 мкм/хв. В сумішах із вмістом нітратної кислоти понад 90 об. % швидкість травлення галій стибіду збільшується до 19 мкм/хв, а стибію – зменшується до 2 мкм/хв. Після обробки зразків GaSb розчинами, що містять до 70 об. %  $\text{HNO}_3$ , поверхня має блискучий вигляд з ямками травлення, а збільшення вмісту  $\text{HNO}_3$  до 70-90 об. % призводить до утворення матового нальоту на поверхні напівпровідника. Травлення стибію розчинами  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$  всіх досліджуваних складів призводить до появи на поверхні матового нальоту.

Для розчину складу (в об. %) 50  $\text{HNO}_3$  + 50  $\text{HCl}$  досліджена залежність швидкості розчинення ( $\nu$ ) GaSb від швидкості обертання диску ( $\gamma$ ) (рис. 3.2) і встановлено, що ця залежність майже не залежить від  $\gamma$ , тобто процес розчинення в цьому випадку лімітується кінетичними стадіями. Вивчення температурної залежності швидкості розчинення GaSb у цьому ж розчині показує, що при зростанні температури швидкість розчинення матеріалу практично не змінюється, що свідчить про пасивацію поверхні напівпровідника.

Таким чином, процес розчинення зразків GaSb в травильній суміші складу 50 об.%  $\text{HNO}_3$  + 50 об.%  $\text{HCl}$  не залежить від швидкості обертання диску та температури, при якій відбувається процес.

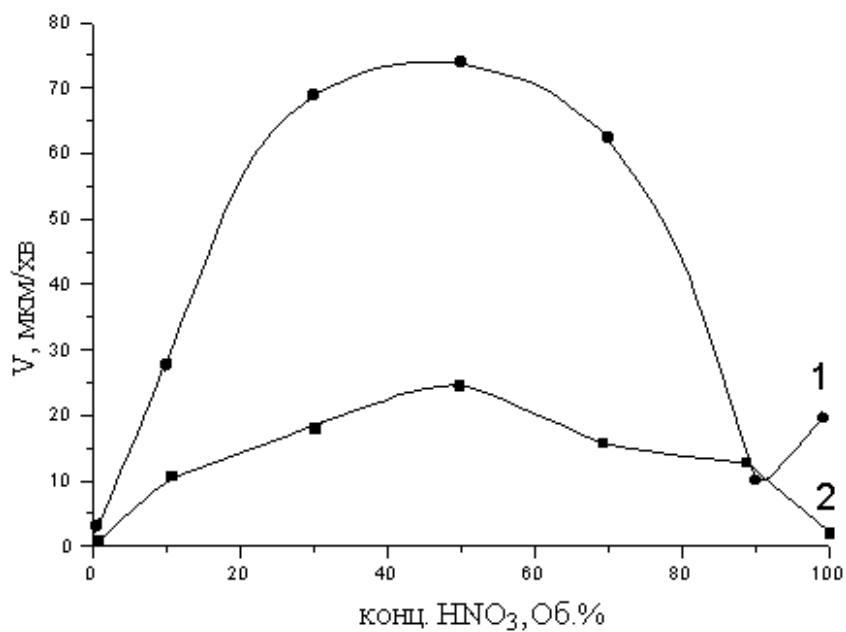
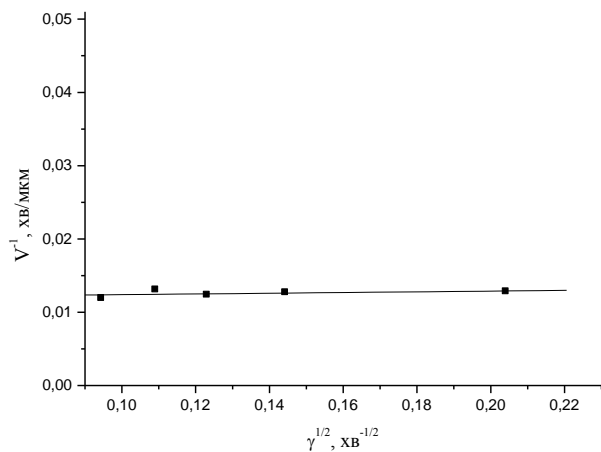
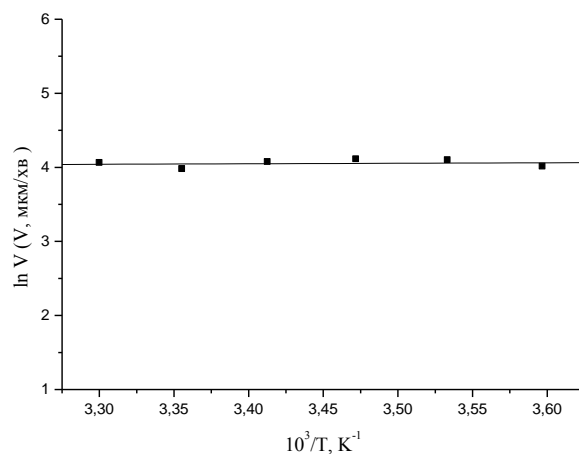


Рис 3.1. Концентраційна залежність швидкості розчинення (мкм/хв) GaSb (1) та Sb (2) ( $T = 293 \text{ K}$ ,  $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ ) в водних розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ .



а



б

Рис 3.2. Залежність швидкості розчинення GaSb від швидкості перемішування ( $T = 293 \text{ K}$ ) (а) та температури ( $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ ) (б) для розчину (об. %)  $50 \text{ HNO}_3 + 50 \text{ HCl}$ .

### 3.1.2. Хімічне травлення GaSb в розчинах $\text{HNO}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$

Дослідження особливостей взаємодії GaSb та Sb з розчинами  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –розчинник, в яких третім компонентом є дистильована вода, ацетатна або лактатна кислоти, проводились в сумішах концентраційної області (рис. 3.3) з об'ємними співвідношеннями компонентів: (10-90)  $\text{HNO}_3$  : (10-90)  $\text{HCl}$  : (0-80) розчинника.

На рис 3.4 представлена концентраційна залежність швидкості травлення (діаграма Гіббса) GaSb в розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$ . Видно, що швидкість розчинення GaSb в досліджуваних розчинах змінюється від 0,2 до 70 мкм/хв. Максимальні значення швидкості розчинення спостерігаються в розчинах з мінімальним вмістом води – біля сторони **AC** концентраційного трикутника, а збільшення вмісту води в складі травника призводить до падіння швидкості розчинення зразків. В сумішах із вмістом (об. %) (10-30)  $\text{HNO}_3$  + (10-70)  $\text{HCl}$  + (20-80)  $\text{H}_2\text{O}$  значення швидкості розчинення напівпровідника зменшуються майже до нульового.

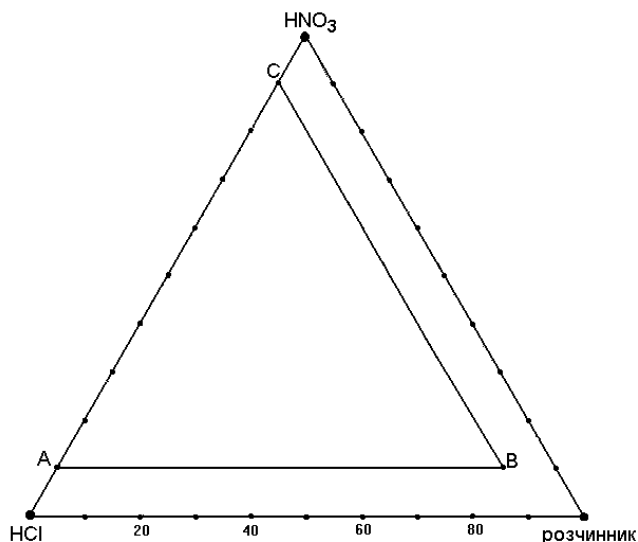


Рис. 3.3. Область складів травильних композицій  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –розчинник ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  або  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ) при об'ємному співвідношенні компонентів  $\text{HNO}_3$  :  $\text{HCl}$  : розчинник у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 10:90:0; **B** – 10:10:80; **C** – 90:10:0.

Гладка блискуча поверхня напівпровідника утворюється при обробці GaSb в травниках складів (об. %) (10-30)  $\text{HNO}_3$  : (10-60)  $\text{HCl}$  : (40-80)  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 3.4, *область I*), а швидкість полірування становить 0,1-9 мкм/хв. В розчинах *області II*, що мають склад (об. %) (10-60)  $\text{HNO}_3$  : (30-90)  $\text{HCl}$  : (0-20)  $\text{H}_2\text{O}$ , отримана поверхня має блискучий вигляд та ямки, а в сумішах (об. %) (20-90)  $\text{HNO}_3$  : (10-70)  $\text{HCl}$  : (0-40)  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 3.4, *область III*) вона вкривається плівками сірого кольору.

Залежність швидкості розчинення GaSb від швидкості обертання диску в координатах  $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$  для двох розчинів складів (об. %) 60  $\text{HNO}_3$  + 10  $\text{HCl}$  + 30  $\text{H}_2\text{O}$  (*розчин 1*) та 50  $\text{HNO}_3$  + 30  $\text{HCl}$  + 20  $\text{H}_2\text{O}$  (*розчин 2*) представлена на рис. 3.5, а. Видно, що процес розчинення GaSb в *розчині 1* відбувається за змішаним механізмом, оскільки відповідна пряма перетинається під кутом з віссю ординат,

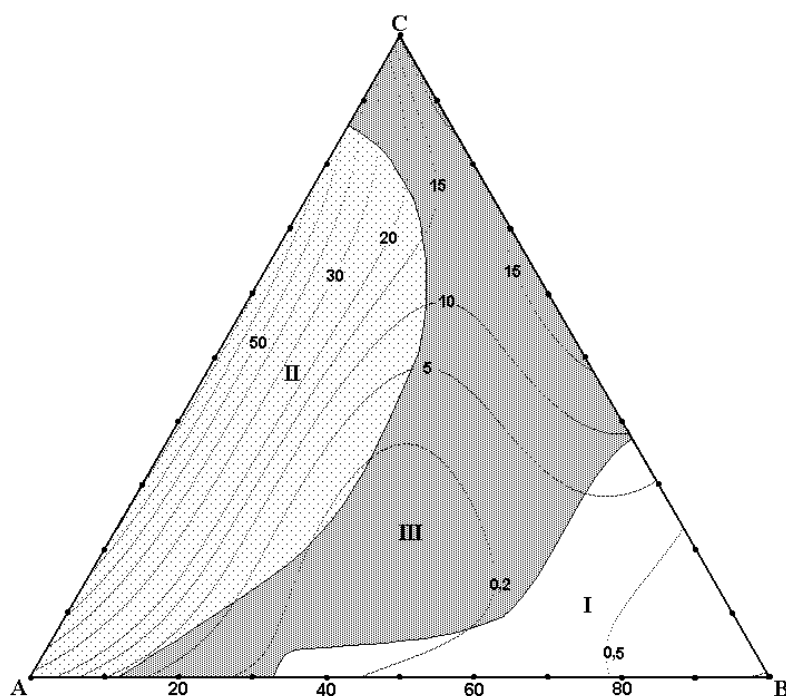


Рис. 3.4. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaSb (а) ( $T = 293$  К,  $\gamma = 110$  хв $^{-1}$ ) в розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ – $\text{H}_2\text{O}$  та області поліруючих (I), селективних (II) і неpolіруючих (III) розчинів при об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3$  :  $\text{HCl}$  :  $\text{H}_2\text{O}$  у вершинах А, В, С відповідно: А – 10 : 90 : 0; В – 10 : 10 : 80; С – 90 : 10 : 0.

а в *розчині 2* його розчинення лімітується кінетичними стадіями, оскільки відповідна пряма паралельна до осі абсцис.

За даними температурної залежності швидкості розчинення GaSb, побудованої в координатах  $\ln v - 1000/T$  (рис. 3.5, б), була розрахована уявна енергія активації процесу  $E_a$ . Показано, що процес розчинення GaSb в *розчині 1* лімітується дифузійними стадіями, оскільки  $E_a$  становить 5,3 кДж/моль, а в *розчині 2* її значення набагато більше – 70,0 кДж/моль, тобто процес розчинення в ньому відбувається за кінетичним механізмом, що підтверджує результати, отримані при вивченні залежності швидкості розчинення зразків від швидкості обертання диску.

Результати дослідження залежності швидкості розчинення стибієвих зразків від складу травильних композицій  $\text{HNO}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$  представлені на рис. 3.6. Видно, що швидкість травлення Sb змінюється від 0,1 до 21 мкм/хв, причому максимальні її значення досягаються в сумішах з найменшим вмістом  $\text{H}_2\text{O}$ . Збільшення вмісту води в складі травника до максимального в

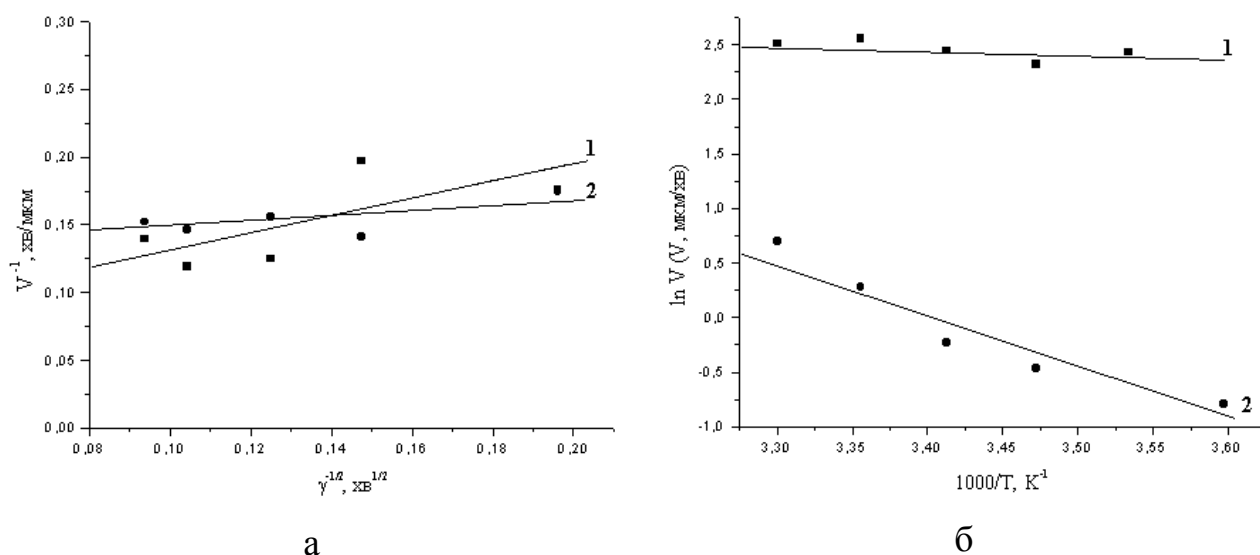


Рис 3.5. Залежність швидкості розчинення GaSb від швидкості перемішування ( $T = 293 \text{ K}$ ) (а) та температури ( $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ ) (б) в розчинах (об.%)  $60\text{HNO}_3 + 10\text{HCl} + 30\text{H}_2\text{O}$  (1) та  $50\text{HNO}_3 + 30\text{HCl} + 20\text{H}_2\text{O}$  (2).

досліджуваному інтервалі призводить до різкого падіння швидкості розчинення.

Стибієві зразки мають поліровану поверхню після обробки в сумішах (об. %) (10-70)  $\text{HNO}_3$  : (10-50)  $\text{HCl}$  : (0-60)  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 3.6, область I) при швидкості полірування 0,2-17 мкм/хв. В розчинах області II, що мають склад (об.%) (10-90)  $\text{HNO}_3$  : (10-90)  $\text{HCl}$  : (0-40)  $\text{H}_2\text{O}$ , поверхня покривається матовим нальотом.

Концентраційні залежності потенціалів саморозчинення електродів з Ga, Sb та GaSb, побудовані за даними експериментальних вимірювань з використанням математичного планування експерименту на симплексах, представлені на рис 3.7. Потенціал саморозчинення Ga в досліджуваних розчинах (рис. 3.7, а) характеризується, в основному, від'ємними значеннями, і тільки в області, збагаченій  $\text{HNO}_3$ , він набуває позитивних значень, що свідчить про пасивацію його поверхні.

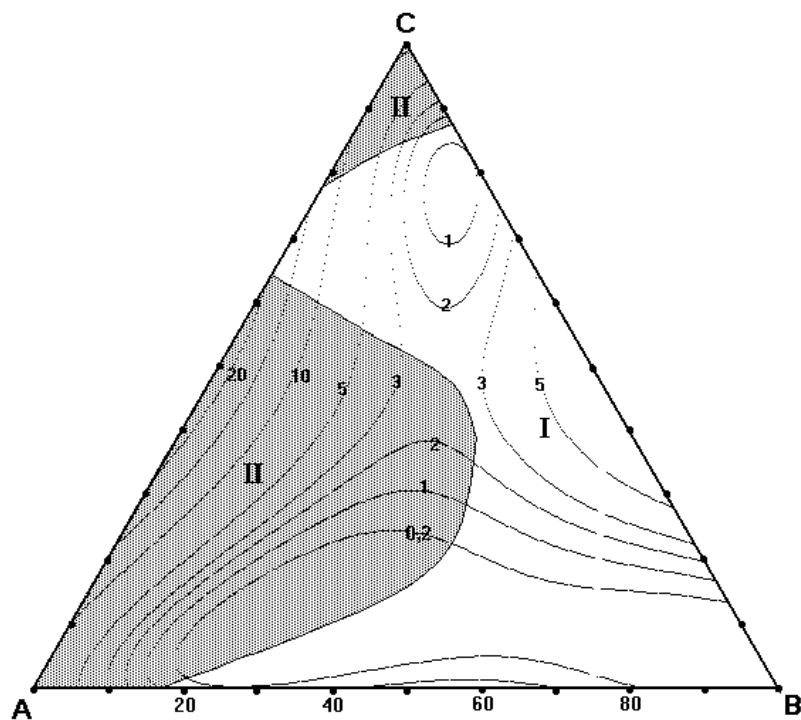


Рис 3.6. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) Sb ( $T = 293 \text{ K}$ ,  $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ ) в розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$  та області поліруючих (I) і неполіруючих (II) розчинів при об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$  у вершинах A, B, C відповідно: A – 10 : 90 : 0; B – 10 : 10 : 80; C – 90 : 10 : 0.

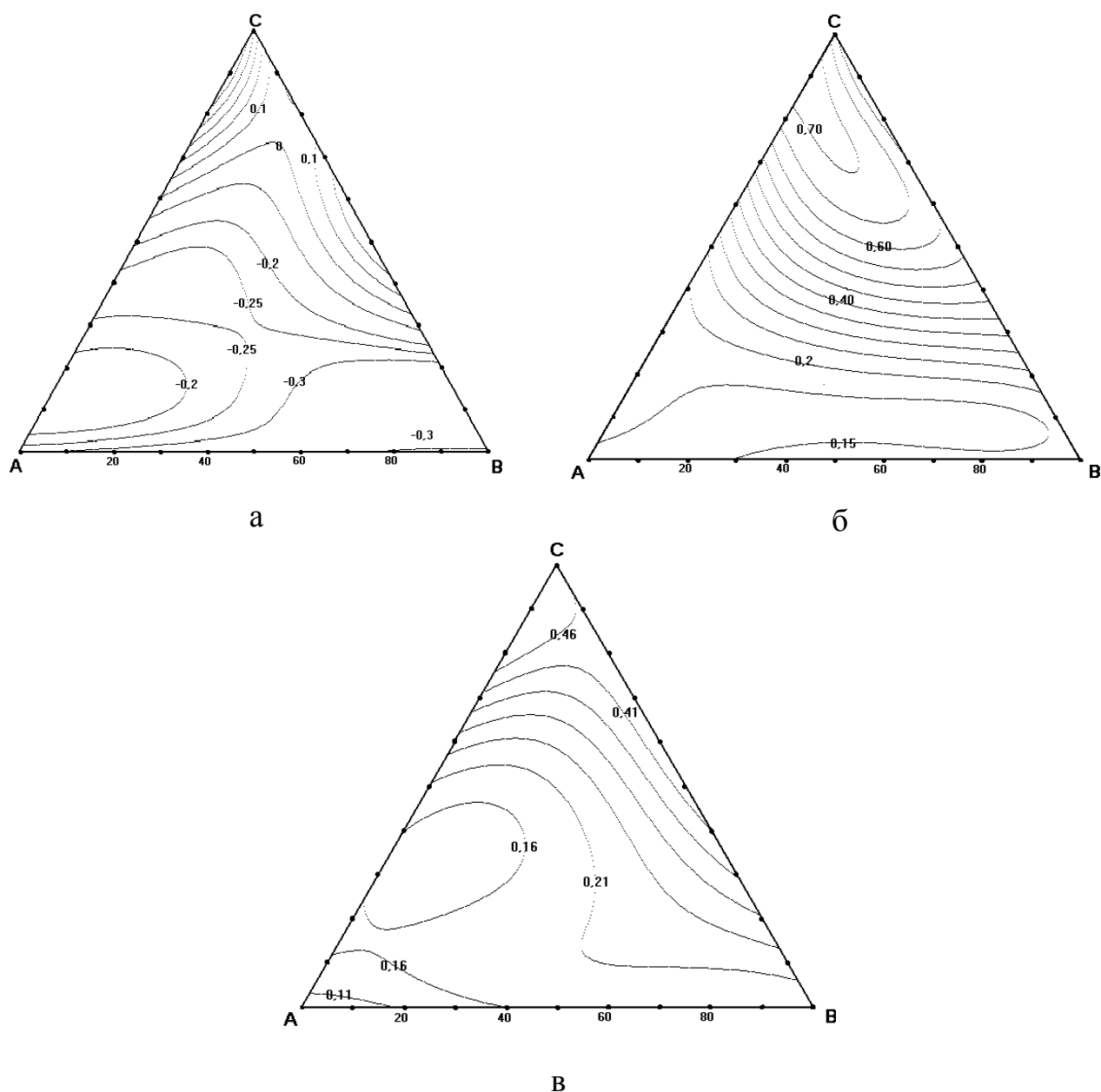


Рис. 3.7. Ізолінії однакових значень електродного потенціалу (В) при розчиненні Ga (а), Sb (б), GaSb (в) в розчинах системи  $\text{HNO}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$  при співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$  у вершинах А, В і С відповідно: А – 10 : 90 : 0; В – 10 : 10 : 80; С – 90 : 10 : 0.

Потенціал електроду із Sb (рис. 3.7, б) є позитивним, досягаючи максимальних значень в розчинах, збагачених  $\text{HNO}_3$ . Аналогічний характер має і розчинення GaSb (рис. 3.7, в), потенціал саморозчинення якого менший від потенціалу саморозчинення Sb. Таким чином, результати вимірювання потенціалу саморозчинення GaSb, Ga та Sb свідчать про те, що розчинення галій стибіду в

розчинах системи  $\text{HNO}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$  контролюється розчиненням Sb, при цьому на поверхні GaSb, очевидно, утворюється елементарний стибій [151].

### 3.1.3. Травлення GaSb в водних розчинах $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –оксалатна кислота

Дослідження особливостей взаємодії GaSb та Sb з водними розчинами  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –розчинник, в яких третім компонентом є оксалатна, тартратна або цитратна кислоти, проводились в сумішах із об'ємними співвідношеннями компонентів (10-90)  $\text{HNO}_3$  : (10-90)  $\text{HCl}$  : (0-60) розчинник (рис. 3.8).

Діаграма „склад травника – швидкість травлення” GaSb (мкм/хв) в водних розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –оксалатна кислота побудована при  $T = 293\text{ K}$  та  $\gamma = 110\text{ хв}^{-1}$  і представлена на рис. 3.9. Видно, що швидкість розчинення досліджуваного матеріалу коливається від 0,5 до 70 мкм/хв. Збільшення вмісту оксалатної та хлоридної кислот в складі травників призводить до зменшення швидкості

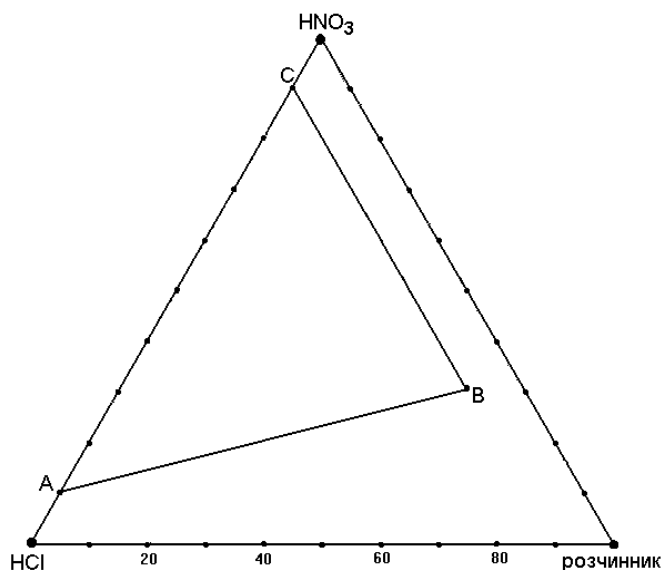


Рис. 3.8. Область складів розчинів травильних композицій  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –розчинник ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  або  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ) при об'ємному співвідношенні компонентів  $\text{HNO}_3\text{:HCl:розчинник}$  у вершинах **А**, **В**, **С** відповідно: **А** – 10 : 90 : 0; **В** – 30 : 10 : 60; **С** – 90 : 10 : 0.



розчинення та утворення на поверхні зразків оксидних плівок темних кольорів. Поліруючих властивостей у розчинів різних складів даної системи не виявлено. В області складів розчинів (об. %)  $(15-70) \text{ HNO}_3 : (30-90) \text{ HCl} : (0-15) \text{ C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  (рис. 3.9; *область I*) на поверхні зразків утворюються ямки, а в розчинах інших складів (рис. 3.9; *область II*) вона стає матовою або покривається плівками сірого кольору.

Результати дослідження залежності швидкості розчинення стибієвих зразків від складу травильних композицій представлені на рис. 3.10. Її значення коливаються від 0,7 до 25 мкм/хв, а залежність зміни швидкості розчинення від складу травильних композицій подібна до залежності для зразків GaSb. Збільшення в суміші вмісту оксалатної кислоти також призводить до зменшення швидкості розчинення зразків. Це свідчить про лімітування процесу розчинення

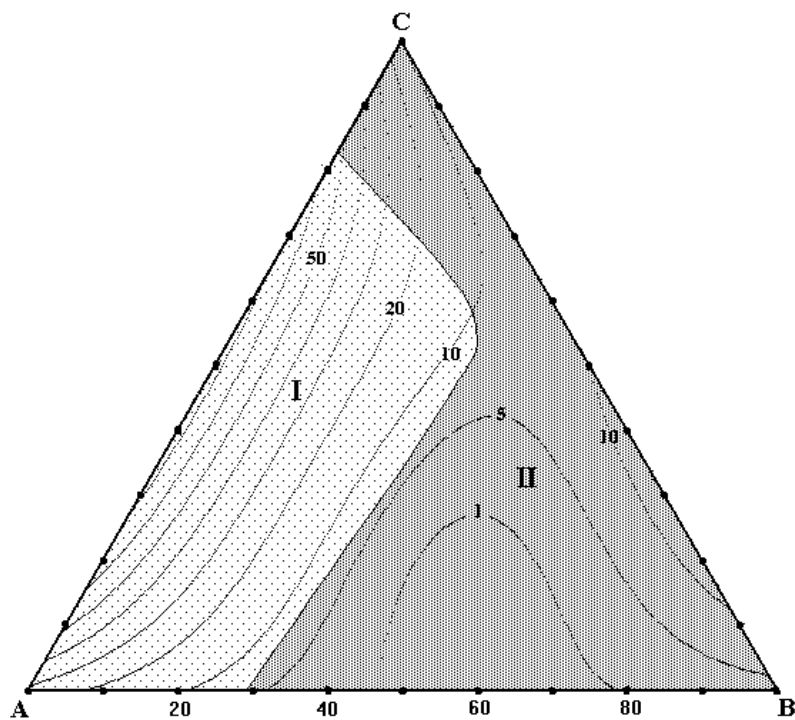


Рис. 3.9. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaSb ( $T = 293 \text{ K}$ ,  $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ ) в розчинах систем  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –оксалатна кислота та області селективних (I) і неполіруючих (II) розчинів при об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  у вершинах А, В і С відповідно: А – 10 : 90 : 0, В – 30 : 10 : 60 та С – 90 : 10 : 0.

галій стибіду стадією взаємодії стибію з компонентами травника. В сумішах складів (об. %) (15-80)  $\text{HNO}_3$  : (10-70)  $\text{HCl}$  : (15-45)  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  (рис. 3.10, область I) поверхня зразків полірується із швидкістю 0,7-19 мкм/хв. Після обробки в розчинах складів області II поверхня Sb вкривається матовим нальотом.

Для визначення механізмів лімітування процесу розчинення GaSb в двох травильних композиціях складів (об. %) 70  $\text{HNO}_3$  : 10  $\text{HCl}$  : 20  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  (розчин 1) та 30  $\text{HNO}_3$  : 60  $\text{HCl}$  : 10  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  (розчин 2) досліджені кінетичні закономірності процесу хімічного травлення зразків. Графіки залежностей швидкості розчинення від частоти обертання диску та температури представлені на рис. 3.11, а, б. Пряма залежності  $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$  в розчині 1 відсікає відрізок на осі ординат (пряма 1). Уявна енергія активації ( $E_a$ ), розрахована з результатів вивчення температурних

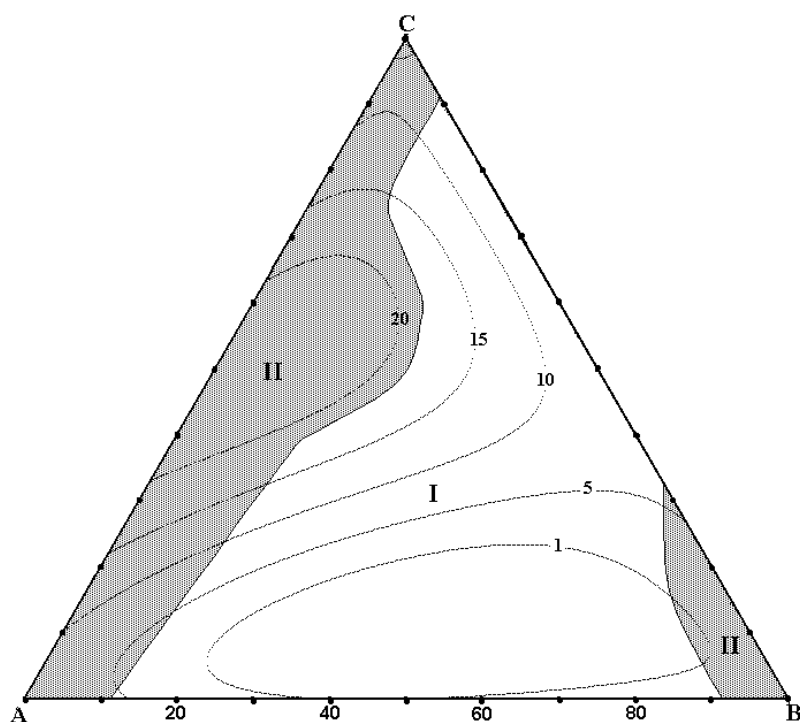


Рис. 3.10. Ізолінії однакових значень швидкостей травлення (мкм/хв) Sb ( $T = 293$  К,  $\gamma = 110$  хв $^{-1}$ ) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –оксалатна кислота та області поліруючих (I) і неpolіруючих (II) розчинів при об'ємному співвідношенні  $\text{HCl} : \text{HNO}_3 : \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  у вершинах А, В і С відповідно: А – 10 : 90 : 0, В – 30 : 10 : 60 та С – 90 : 10 : 0.

залежностей швидкості розчинення GaSb в розчині цього складу, має значення 0,4 кДж/моль. Такі результати свідчать про те, що в розчинах, збагачених на нітратну кислоту, розчинення GaSb протікає із змішаною кінетикою, при цьому переважаючим є дифузійний процес лімітування розчинення.

У розчині 2, збагаченому на хлоридну кислоту, пряма залежності  $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$  (пряма 2) пересікає вісь ординат біля початку координат. Уявна енергія активації ( $E_a$ ) в цьому розчині має значення 47,5 кДж/моль. З таких результатів можна зробити висновок, що в області складів розчинів, збагачених на HCl, розчинення зразків галій стибіду лімітується кінетичними обмеженнями.

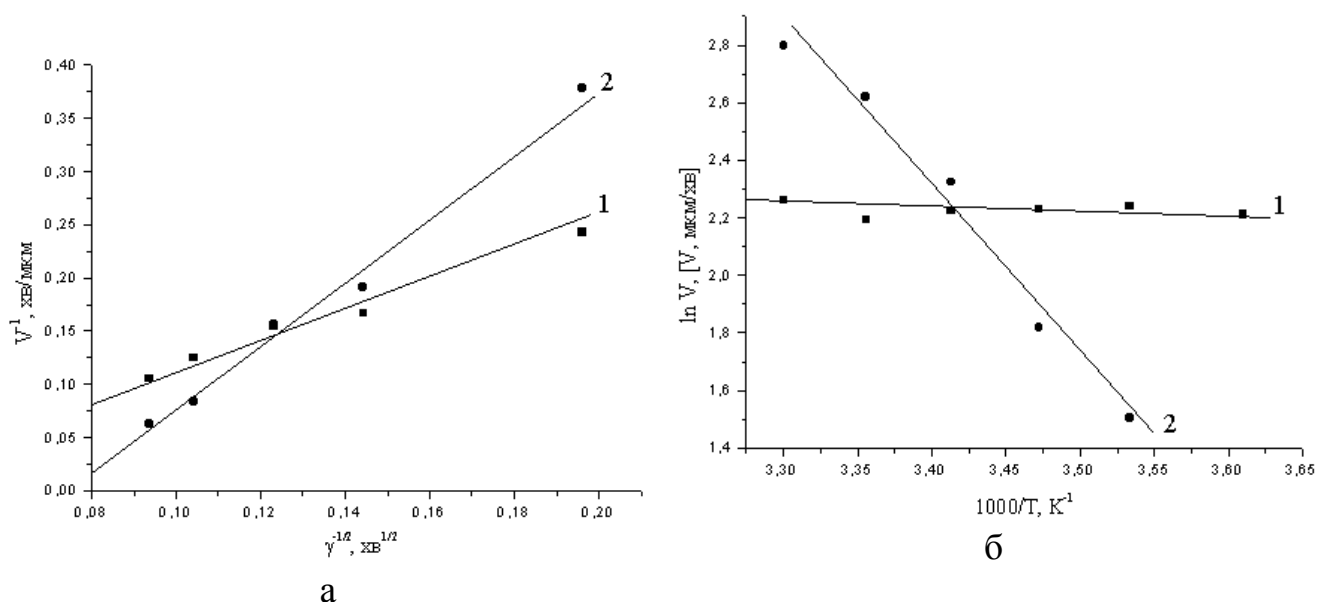


Рис. 3.11. Залежність швидкості розчинення GaSb від швидкості перемішування ( $T = 293$  K) (а) та температури ( $\gamma = 110$  хв<sup>-1</sup>) (б) в водних розчинах HNO<sub>3</sub>–HCl–оксалатна кислота при об’ємних співвідношеннях HNO<sub>3</sub> : HCl : C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> відповідно 70 : 10 : 20 (1) та 30 : 60 : 10 (2).

### 3.1.4. Дослідження процесу розчинення GaSb в водних розчинах HNO<sub>3</sub>–HCl–цитратна кислота

Діаграма „склад травника – швидкість травлення” GaSb (мкм/хв) в водних розчинах HNO<sub>3</sub>–HCl–цитратна кислота, побудована в кодованих координатах при

$T = 293 \text{ K}$  та  $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ , представлена на рис. 3.12. У вершинах А, В і С об'ємні співвідношення  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  складають відповідно: **А** – 10 : 90 : 0, **В** – 30 : 10 : 60 та **С** – 90 : 10 : 0.

Як видно з рисунка, швидкість травлення досліджуваного матеріалу коливається від 1 до 70 мкм/хв. Максимальні швидкості розчинення спостерігаються біля сторони **АС** концентраційного трикутника при об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 1$  та мінімальному вмісті органічної кислоти і води. Збільшення вмісту органічної кислоти в складі травника призводить до зменшення швидкості розчинення GaSb, а в травильних композиціях, збагачених на цитратну кислоту, швидкість травлення зразків має мінімальні значення.

В області складів розчинів (об. %) (50-80)  $\text{HNO}_3$  : 10  $\text{HCl}$  : (10-40)  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (рис. 3.12; *область І*) на поверхні зразків GaSb утворюється пасивуюча плівка

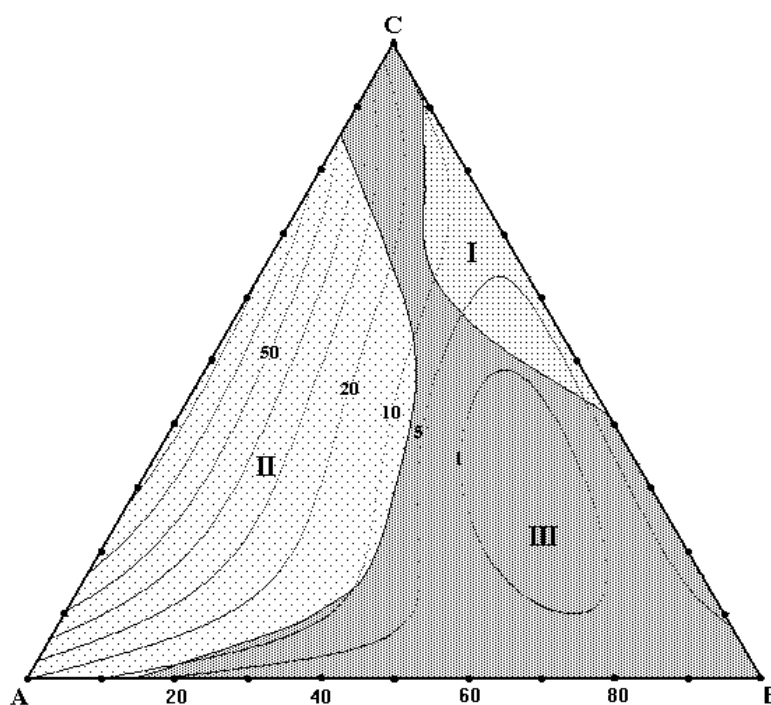


Рис. 3.12. Ізолінії однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaSb ( $T = 293 \text{ K}$ ,  $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ ) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –цитратна кислота та області поліруючих з одночасним утворенням пасивуючої плівки (І), селективних (ІІ) і неpolіруючих (ІІІ) розчинів при об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  у вершинах **А**, **В** і **С** відповідно: **А** – 10 : 90 : 0, **В** – 30 : 10 : 60 та **С** – 90 : 10 : 0.

сірого кольору, яка швидко розчиняється в суміші складу 30 об.%  $\text{HNO}_3$  + 70 об.%  $\text{HCl}$ , і поверхня набуває дзеркального вигляду [154]. Після травлення в сумішах складів (об. %) (10-70)  $\text{HNO}_3$  : (30-90)  $\text{HCl}$  : (0-15)  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (рис. 3.12; *область II*) зразки галій стибіду мають поверхню з ямками, а при обробці в травниках із вмістом (об. %) (20-90)  $\text{HNO}_3$  : (10-50)  $\text{HCl}$  : (0-60)  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (рис. 3.12; *область III*)  $\text{GaSb}$  покривається плівками темно-сірого кольору.

Збільшення вмісту водного розчину  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  в складі травників призводить до зменшення інтенсивності утворення оксидних плівок на поверхні зразків  $\text{GaSb}$ . Їх появі сприяє підвищення вмісту  $\text{HNO}_3$ , яка, будучи сильним окисником, пасивує поверхню  $\text{GaSb}$  продуктами окиснення  $\text{Sb}$  і формує плівки на поверхні зразків.

Результати дослідження залежності швидкості розчинення стибієвих зразків від складу травильних композицій представлені на рис. 3.13. Її значення коливаються від 1 до 21 мкм/хв, що свідчить про лімітування швидкості процесу взаємодією стибію з компонентами травника. Збільшення вмісту цитратної кислоти в травильній суміші призводить до зменшення швидкості травлення. Після обробки травниками складів (об. %) (30-40)  $\text{HNO}_3$  : (10-30)  $\text{HCl}$  : (15-60)  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  та (70-80)  $\text{HNO}_3$  : 10  $\text{HCl}$  : (10-20)  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (рис. 3.13, *область I*) поверхня зразків стає полірованою, а швидкість полірування складає 0,6-8 мкм/хв. При обробці розчинами з *області II* поверхня покривається темним матовим нальотом.

Для трьох розчинів складів (об. %) 45  $\text{HNO}_3$  + 10  $\text{HCl}$  + 45  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (*розчин 1*), 55  $\text{HNO}_3$  + 20  $\text{HCl}$  + 25  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (*розчин 2*) та 25  $\text{HNO}_3$  + 60  $\text{HCl}$  + 15  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (*розчин 3*) досліджені кінетичні закономірності процесу хімічного травлення  $\text{GaSb}$ , що дало можливість зробити припущення про механізми процесу. З графіків, представлених на рис. 3.14, а, видно, що розчинення  $\text{GaSb}$  в *розчині 2* протікає за змішаною кінетикою, оскільки залежність  $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$  відсікає відрізок на осі.

Для трьох розчинів складів (об. %) 45  $\text{HNO}_3$  + 10  $\text{HCl}$  + 45  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (*розчин 1*), 55  $\text{HNO}_3$  + 20  $\text{HCl}$  + 25  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (*розчин 2*) та 25  $\text{HNO}_3$  + 60  $\text{HCl}$  + 15  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (*розчин 3*) досліджені кінетичні закономірності процесу хімічного травлення  $\text{GaSb}$ , що дало можливість зробити припущення про механізми процесу. З графіків, представлених на рис. 3.14, а, видно, що розчинення  $\text{GaSb}$  в *розчині 2*

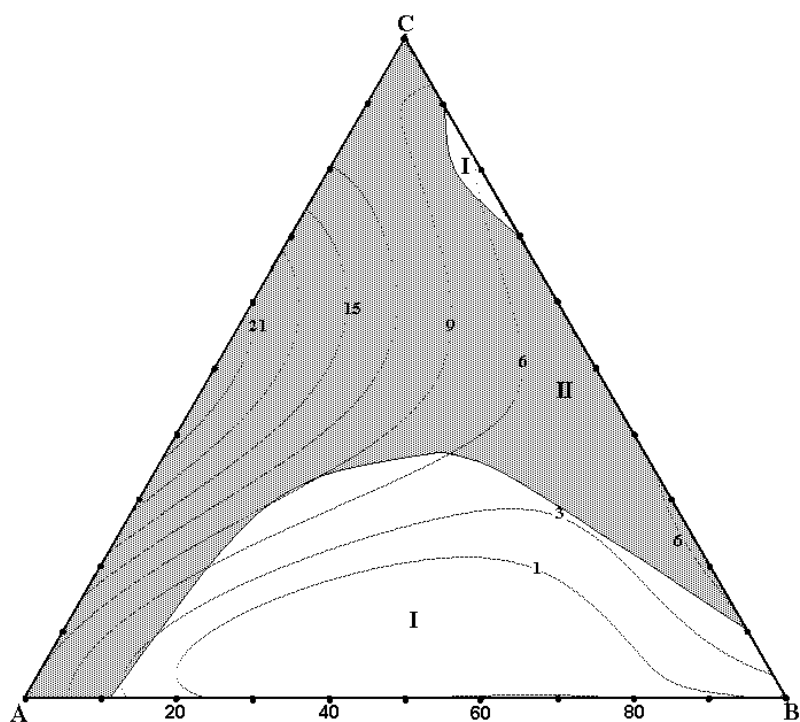


Рис. 3.13. Ізолінії однакових швидкостей травлення (мкм/хв) Sb ( $T = 293$  К,  $\gamma = 110$  хв<sup>-1</sup>) в розчинах системи HNO<sub>3</sub>–HCl–цитратна кислота та області поліруючих (I) і неpolіруючих (II) розчинів при об'ємному співвідношенні HNO<sub>3</sub> : HCl : C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> у вершинах **A**, **B** і **C** відповідно: **A** – 10 : 90 : 0, **B** – 30 : 10 : 60 та **C** – 90 : 10 : 0.

протікає за змішаною кінетикою, оскільки залежність  $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$  відсікає відрізок на осі ординат (*пряма 2*). З результатів вивчення температурних залежностей швидкості розчинення GaSb в розчині цього складу (*пряма 2*; рис. 3.14, б) розраховано значення уявної енергії активації ( $E_a$ ), яке становить 69,7 кДж/моль. Такі результати свідчать про лімітування процесу розчинення кінетичними стадіями. Деяке розходження між результатами, отриманими при дослідженні  $v$  від  $\gamma$  (змішана кінетика) та температури (кінетичне обмеження) може бути пояснене тим, що в змішаному механізмі розчинення, ймовірно, переважають кінетичні процеси.

В розчинах 1 і 3 травлення зразків галій стибіду проходить за кінетичним механізмом, оскільки відповідні прямі залежностей  $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$  паралельні до осі

абсцис (пряма 1 та 3; рис. 3.14, а). Уявні енергії активації ( $E_a$ ) для тих же складів розчинів, розраховані з залежностей  $\ln v - 1000/T$  (прямі 1 та 3; рис. 3.14, б), мають значення відповідно 53,0 кДж/моль та 28,3 кДж/моль. З наведених вище результатів можна зробити висновок, що в розчині 1 травлення зразків галій стибіду лімітується кінетичними обмеженнями, а в розчині 3, збагаченому на хлоридну кислоту, процес травлення відбувається за змішаним механізмом з переважанням дифузійних процесів. Незалежність швидкості розчинення GaSb від температури можна пояснити частковою пасивацією поверхні зразків при підвищенні температури.

### 3.1.5. Взаємодія GaSb з водними розчинами $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –тартратна кислота

Діаграма „склад травника – швидкість травлення” GaSb (мкм/хв) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –тартратна кислота, побудована в кодованих координатах із об’ємним співвідношенням  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  у вершинах А, В і С відповідно

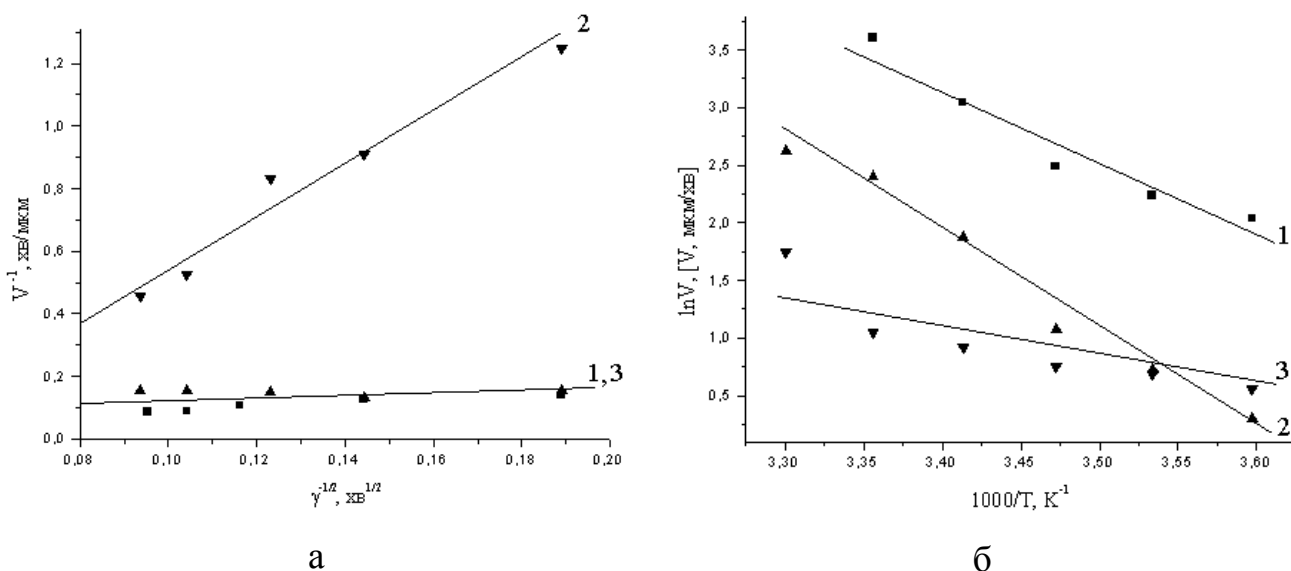


Рис. 3.14. Залежність швидкості розчинення GaSb від швидкості перемішування ( $T = 293 \text{ K}$ ) (а) та температури ( $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ ) (б) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –цитратна кислота при об’ємних співвідношеннях  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  відповідно 45 : 10 : 45 (1), 55 : 20 : 25 (2), 25 : 60 : 15 (3).

10 : 90 : 0, 30 : 10 : 60 та 90 : 10 : 0, представлена на рис. 3.15. Швидкість травлення досліджуваного матеріалу, як видно з рисунка, коливається від 1 до 70 мкм/хв. Мінімальна швидкість розчинення спостерігається при об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = 20 : 50 : 30$ , а максимальна – при співвідношенні 30 : 70 : 0.

Травники із складом (об. %) (25-30)  $\text{HNO}_3$  : (10-30)  $\text{HCl}$  : (45-60) тартратної кислоти (рис. 3.15; *область I*) при швидкості обертання диску менше  $50 \text{ хв}^{-1}$  проявляють поліруючі властивості. Швидкість полірування при цьому становить 1-7 мкм/хв. В концентраційному інтервалі (об. %) (45-75)  $\text{HNO}_3$  : 10  $\text{HCl}$  : (15-45)  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  (рис. 3.15; *область II*) на поверхні зразків GaSb утворюється пасивуюча плівка сірого кольору, яка легко знімається обробкою зразка протягом 2 с в

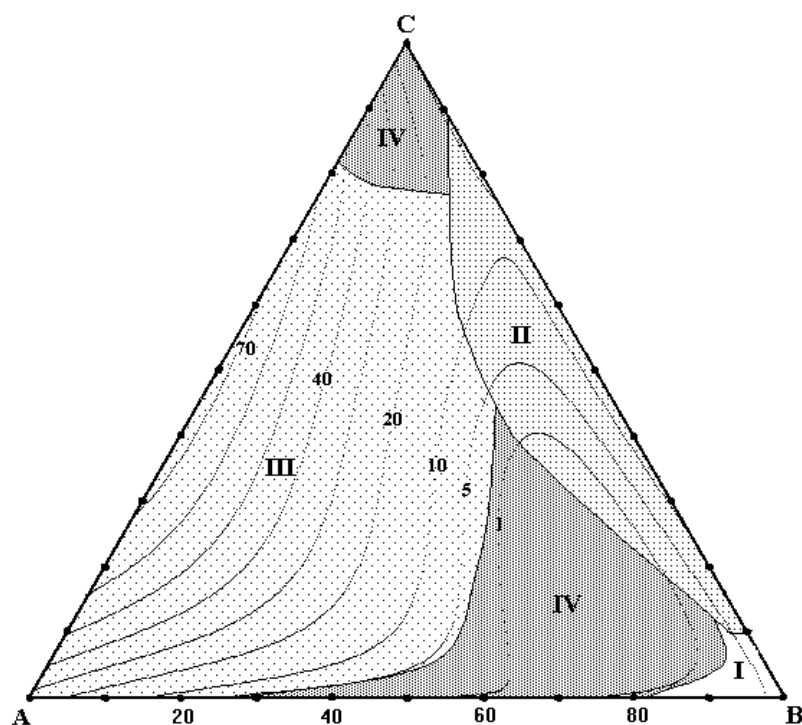


Рис. 3.15. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaSb ( $T = 293 \text{ K}$ ,  $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ ) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –тартратна кислота та області поліруючих (I), поліруючих з одночасним утворенням пасивуючої плівки (II), селективних (III) і неpolіруючих (IV) розчинів при об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  у вершинах А, В і С відповідно: А – 10 : 90 : 0, В – 30 : 10 : 60 та С – 90 : 10 : 0.



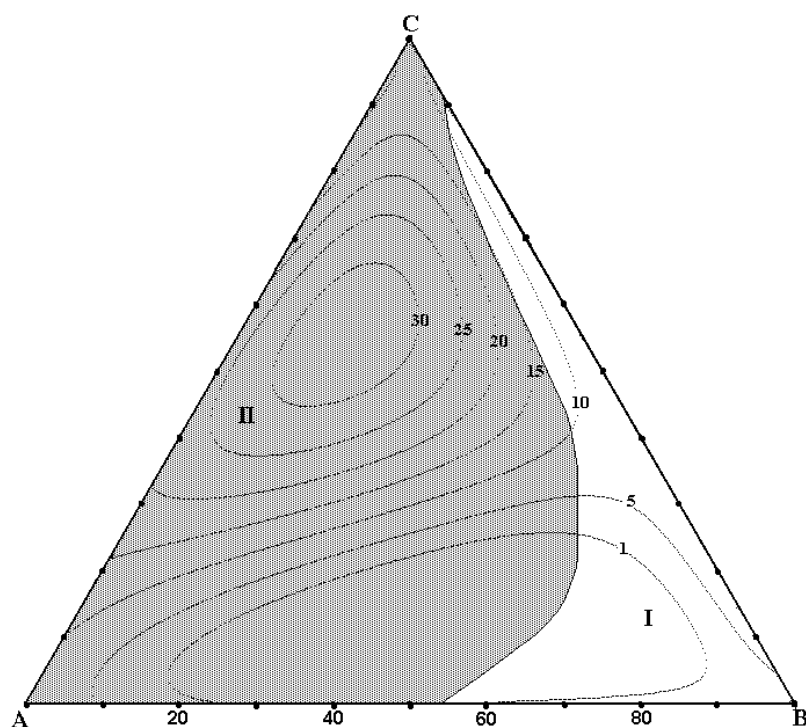


Рис. 3.16. Ізолінії однакових значень швидкостей травлення (мкм/хв) Sb ( $T = 293$  К,  $\gamma = 110$  хв<sup>-1</sup>) в водних розчинах HNO<sub>3</sub>–HCl–тартратна кислота та області поліруючих (I) і неpolіруючих (II) розчинів при об'ємному співвідношенні HCl : HNO<sub>3</sub> : C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> у вершинах **A**, **B** і **C** відповідно: **A** – 10 : 90 : 0, **B** – 30 : 10 : 60 та **C** – 90 : 10 : 0.

розчині складу 30 об. % HNO<sub>3</sub> + 70 об.% HCl, в результаті чого поверхня набуває дзеркального вигляду.

Після травлення в розчинах складів (об. %) (15-70) HNO<sub>3</sub> : (30-90) HCl : (0-15) C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (рис. 3.15; *область III*) на поверхні зразків галій стибіду утворюються ямки. В сумішах інших складів на його поверхні формуються плівки сірого кольору (рис. 3.15; *область IV*).

На рис. 3.16. представлено залежність швидкості розчинення стибієвих зразків від складу травильних композицій. Видно, що її значення коливаються від 0,5 до 40 мкм/хв, і вона подібна до концентраційної залежності для зразків GaSb. Збільшення вмісту тартратної кислоти також призводить до зменшення швидкості травлення зразків. Це свідчить про те, що лімітування швидкості процесу розчинення галій стибіду визначається взаємодією стибію з

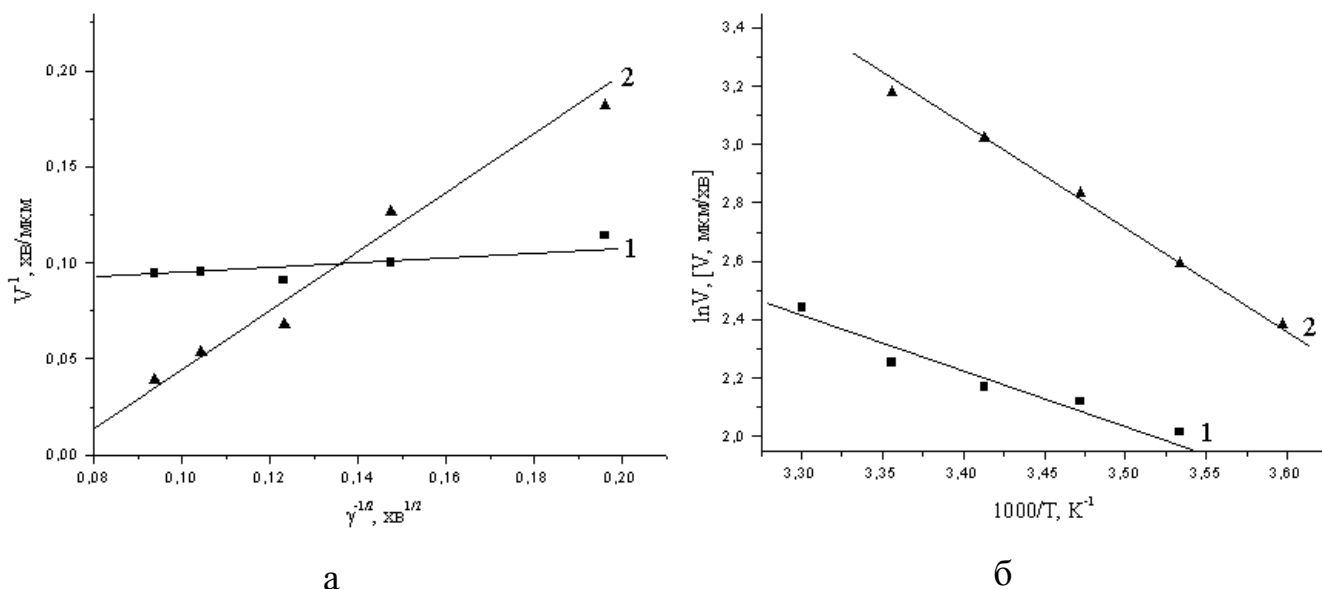


Рис 3.17. Залежність швидкості розчинення GaSb від швидкості перемішування ( $T = 293$  K) (а) та температури ( $\gamma = 110$  хв<sup>-1</sup>) (б) в водних розчинах HNO<sub>3</sub>–HCl–тарtratна кислота при об'ємних співвідношеннях HNO<sub>3</sub> : HCl : C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> відповідно 80 : 10 : 10 (1) та 30 : 60 : 10 (2).

компонентами травника. В травниках складів (об. %) (25-75) HNO<sub>3</sub> : (10-30) HCl : (15-60) C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (рис. 3.16, область I) поверхня зразків полірується із швидкістю 0,5-13 мкм/хв, а після обробки в травниках складів області II вона покривається матовим нальотом.

Для розчинів двох складів (об. %) (80 HNO<sub>3</sub> + 10 HCl + 80 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>) – розчин 1, та (30 HNO<sub>3</sub> + 60 HCl + 10 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>) – розчин 2, досліджені кінетичні закономірності процесу хімічного травлення зразків GaSb. Пряма залежності  $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$  (рис. 3.17, а) в розчині 1 паралельна осі абсцис (пряма 1), а в розчині 2 може бути екстрапольована в початок координат (пряма 2). Такі результати свідчать про те, що в розчинах, збагачених на нітратну кислоту, на швидкість розчинення впливають кінетичні стадії, а в розчинах, збагачених на хлоридну кислоту – дифузійні стадії.

Уявні енергії активації ( $E_a$ ), розраховані з результатів вивчення температурних залежностей швидкості розчинення GaSb в розчинах тих же

складів (рис. 3.17, б), мають значення 14,0 та 23,0 кДж/моль відповідно, що вказує на дифузійний механізм лімітування процесу розчинення. Невідповідність результатів визначення механізму розчинення GaSb різними методами в розчинах, збагачених на хлоридну кислоту, пояснюється частковою пасивацією поверхні зразків при підвищенні температури.

### 3.1.6. Дослідження взаємодії GaSb з водними розчинами $\text{HNO}_3$ –HCl–ацетатна кислота

Діаграма „склад травника – швидкість травлення GaSb” в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ –HCl– $\text{CH}_3\text{COOH}$  у досліджуваному інтервалі концентрацій компонентів представлена на рис. 3.18 ( $T = 293 \text{ K}$  та  $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ ). Видно, що швидкості розчинення знаходяться в межах від 0,1 до 90 мкм/хв при об’ємних співвідношеннях  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{CH}_3\text{COOH}$  відповідно 10 : 50 : 40 та 30 : 30 : 40. Максимальні швидкості розчинення GaSb в розчинах вказаної системи спостерігаються в травильних композиціях, збагачених на ацетатну кислоту при вмісті хлоридної кислоти близько 30 об. %. Збільшення вмісту  $\text{HNO}_3$  в складі травника призводить до більш інтенсивного утворення плівок на поверхні зразків, що можна пояснити окисними властивостями  $\text{HNO}_3$ , внаслідок чого відбувається пасивація поверхні GaSb продуктами окиснення стибію.

Поліруючі властивості, тобто формування блискучої поверхні GaSb після її хімічної обробки, травники досліджуваної системи проявляють в області складів (об. %) (10-30)  $\text{HNO}_3$  : 10 HCl : (60-80)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (рис. 3.18, область I), а швидкість полірування при цьому становить 3-20 мкм/хв [152].

В області сумішей, що містять (об. %) (50-70)  $\text{HNO}_3$  : (8-10) HCl : (20-40)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (рис. 3.18, область II), відбувається полірування з одночасним утворенням на поверхні зразків GaSb пасивуючої плівки сірого кольору. Плівка легко знімається обробкою протягом 2 с розчином складу 30 об.%  $\text{HNO}_3$  + 70 об.% HCl, після чого поверхня набуває дзеркального вигляду.

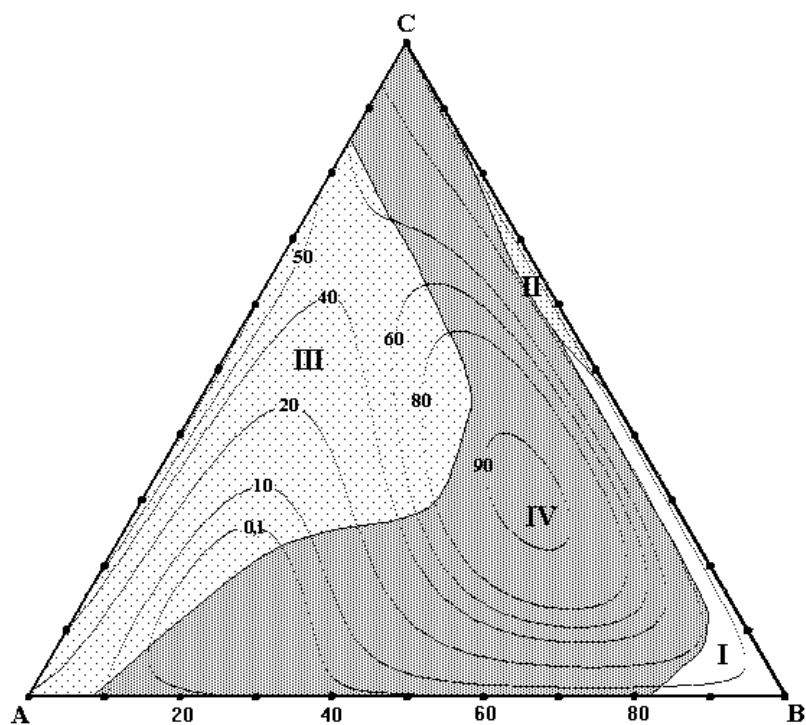


Рис 3.18. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaSb ( $T = 293\text{ K}$ ,  $\gamma = 110\text{ хв}^{-1}$ ) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –ацетатна кислота та області поліруючих (I), поліруючих з одночасним утворенням пасивуючої плівки (II), селективних (III) і неpolіруючих (IV) розчинів при об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{CH}_3\text{COOH}$  у вершинах **A**, **B** і **C** відповідно: **A** – 10 : 90 : 0, **B** – 10 : 10 : 80 та **C** – 90 : 10 : 0.

Після обробки галій стибіду травниками з області III, що мають склад (об. %) (10-60)  $\text{HNO}_3$  : (30-90)  $\text{HCl}$  : (0-40)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , формується блискуча поверхня з ямками, а в сумішах (об. %) (10-90)  $\text{HNO}_3$  : (10-70)  $\text{HCl}$  : (0-20)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (рис. 3.18, область IV) вона покривається плівками сірого кольору.

Результати дослідження залежності швидкості розчинення стибієвих зразків від складу травильних композицій представлені на рис. 3.19. Видно, що закономірності її зміни від складу травильних композицій подібні до GaSb, а значення коливаються від 2 до 21 мкм/хв. Максимальна швидкість розчинення зафіксована в травильних композиціях, збагачених на  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при вмісті  $\text{HNO}_3$  понад 10 об.%. Такий характер взаємодії свідчить про лімітування швидкості процесу в обох випадках взаємодією стибію з компонентами травника.

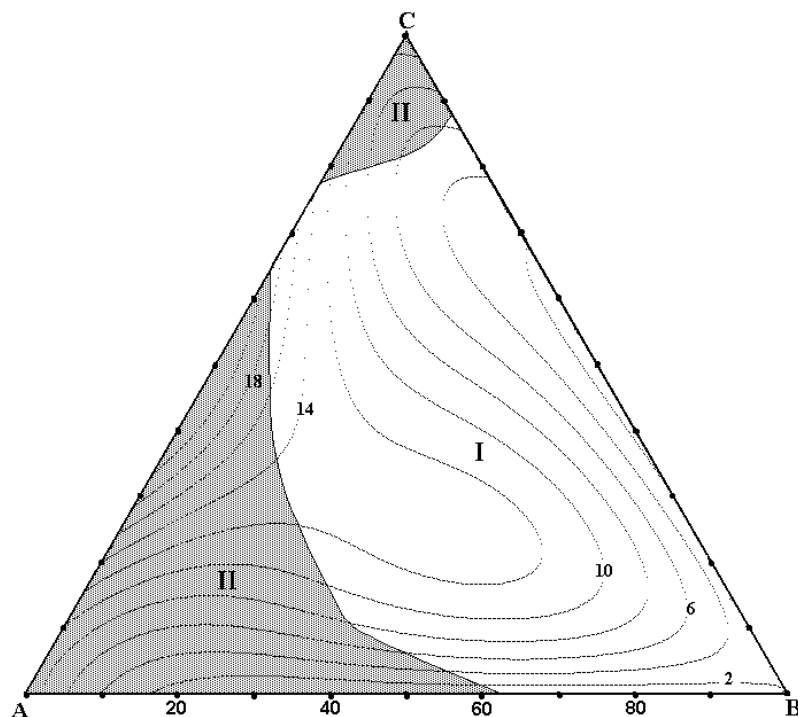


Рис. 3.19. Ізолінії однакових значень швидкостей травлення (мкм/хв) Sb ( $T = 293$  К,  $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ ) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –ацетатна кислота та області поліруючих (I) і неполіруючих (II) розчинів при об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{CH}_3\text{COOH}$  у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 10 : 90 : 0, **B** – 10 : 10 : 80 та **C** – 90 : 10 : 0.

В травниках складів (об. %) (10-70)  $\text{HNO}_3$  : (10-30)  $\text{HCl}$  : (0-80)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (рис. 3.19, область I) поверхня стибієвих зразків полірується із швидкістю 1-19 мкм/хв, а оброблена в розчинах області II покривається матовим нальотом.

Для розчинів складів (об. %) 30  $\text{HNO}_3$  + 30  $\text{HCl}$  + 40  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (розчин 1); 30  $\text{HNO}_3$  + 10  $\text{HCl}$  + 60  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (розчин 2); 20  $\text{HNO}_3$  + 50  $\text{HCl}$  + 30  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (розчин 3) досліджено кінетичні закономірності процесу хімічного травлення GaSb, що дало можливість визначити механізми лімітування процесу розчинення. Графіки залежностей  $\nu^{-1} - \gamma^{-1/2}$  для зразків GaSb в цих травниках представлені на рис. 3.20, а. Видно, що розчинення в розчинах 1 і 2 проходить за кінетичним механізмом, оскільки відповідні прямі паралельні до осі абсцис. Розчинення зразків в розчині 3 протікає за змішаним механізмом, в якому переважають

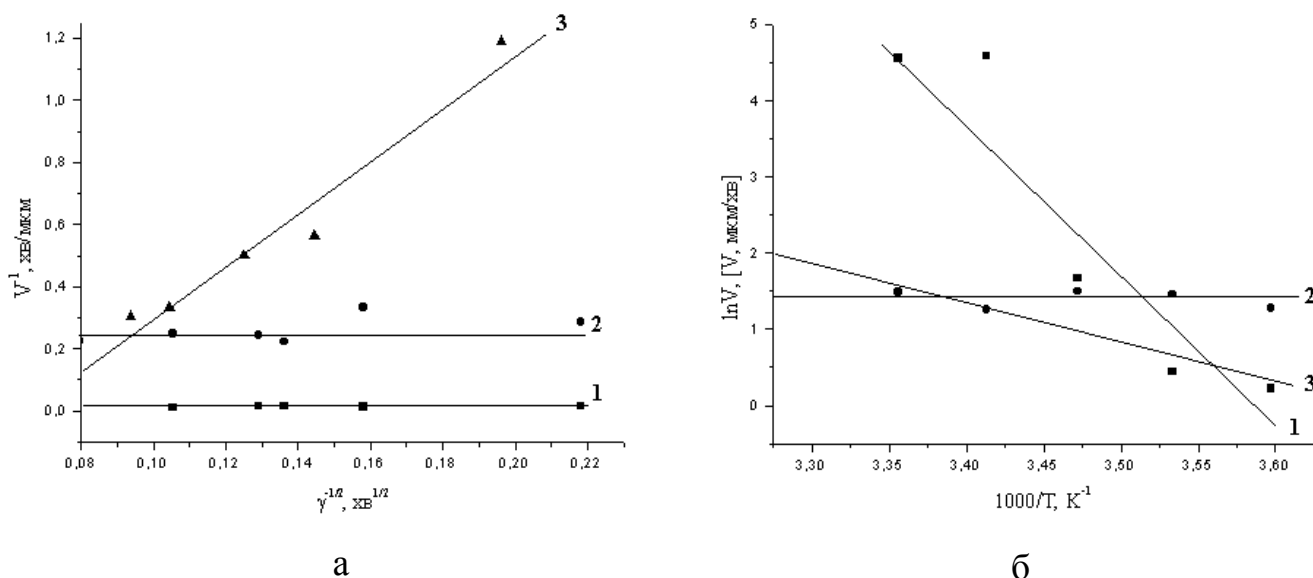


Рис. 3.20. Залежність швидкості розчинення GaSb від швидкості перемішування ( $T = 293$  K) (а) та температури ( $\gamma = 110$  хв<sup>-1</sup>) (б) в водних розчинах HNO<sub>3</sub>–HCl–CH<sub>3</sub>COOH при об'ємних співвідношеннях HNO<sub>3</sub> : HCl : CH<sub>3</sub>COOH відповідно 30 : 30 : 40 (1), 30 : 10 : 60 (2) та 20 : 50 : 30 (3).

дифузійні стадії, оскільки відповідна пряма перетинає вісь ординат під гострим кутом біля початку координат.

У тих же поліруючих складах розчинів за результатами вивчення температурних залежностей швидкості розчинення побудовані графіки в координатах  $\ln v - 10^3/T$  (рис. 3.20, б), та розраховані значення уявної енергії активації  $E_a$ , які дорівнюють відповідно 176,0 (1), 3,2 (2) та 39,2 (3) кДж/моль. Оскільки при  $E_a < 40$  кДж/моль процес лімітується дифузійними стадіями, а при  $E_a > 40$  кДж/моль – кінетичними, можна зробити висновок, що розчинення GaSb в розчині 1 характеризується кінетичним механізмом, в розчині 2 та 3 – змішаним.

Таким чином, з результатів дослідження кінетичних закономірностей травлення GaSb можна зробити висновок, що в розчині 1, в якому значення швидкості розчинення зразків галій стибіду є максимальним, процес хімічного розчинення відбувається за кінетичним механізмом. При розчиненні GaSb в розчині 3 має місце дифузійний механізм лімітування процесу. Деяке розходження між результатами, отриманими при дослідженні залежності

швидкості розчинення від швидкості перемішування (кінетичний механізм) та температурної залежності швидкості розчинення (дифузійне обмеження) в розчині 2 може бути пояснене тим, що або в змішаному механізмі розчинення переважають дифузійні процеси, або ж при підвищенні температури поверхня GaSb частково пасивується і швидкість розчинення не залежить від температури [152]. Наявність поліруючих властивостей у цієї травильної композиції можна пояснити невеликими швидкостями розчинення зразків, що обумовлено пасивацією.

Експериментально досліджено концентраційну залежність потенціалів саморозчинення електродів з Ga, Sb та GaSb, яка представлена на рис 3.21. Видно, що потенціал саморозчинення Ga в досліджуваних розчинах (рис. 3.21, а) характеризується від'ємним значенням в області, збагаченій HCl, а в області, збагаченій HNO<sub>3</sub>, він набуває позитивних значень, тобто відбувається пасивація галію. Потенціал електроду із Sb (рис. 3.21, б) є позитивним, досягаючи максимальних значень в розчинах, збагачених нітратною кислотою. Аналогічний характер має і розчинення GaSb (рис. 3.21, в), однак, потенціал саморозчинення галій стибіду менший від потенціалу саморозчинення Sb у відповідних областях. Отже, розчинення галій стибіду в розчинах системи HNO<sub>3</sub>–HCl–CH<sub>3</sub>COOH контролюється розчиненням Sb, який виділяється на поверхні зразків GaSb.

### 3.1.7. Взаємодія GaSb з водними розчинами HNO<sub>3</sub>–HCl–лактатна кислота

Діаграма „склад травника – швидкість травлення GaSb” (мкм/хв) в водних розчинах системи HNO<sub>3</sub>–HCl–C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> побудована при  $T = 293\text{ K}$  та  $\gamma = 110\text{ хв}^{-1}$  та представлена на рис. 3.22. Як видно з рисунка, швидкість травлення в досліджуваному інтервалі розчинів коливається від 0,3 до 70 мкм/хв. Максимальні її значення спостерігаються в області складів із об'ємним співвідношенням HNO<sub>3</sub> : HCl = 1 : 1 та низьким вмістом органічної кислоти (біля сторони AC концентраційного трикутника). Збільшення вмісту лактатної кислоти призводить до зменшення швидкості розчинення GaSb.

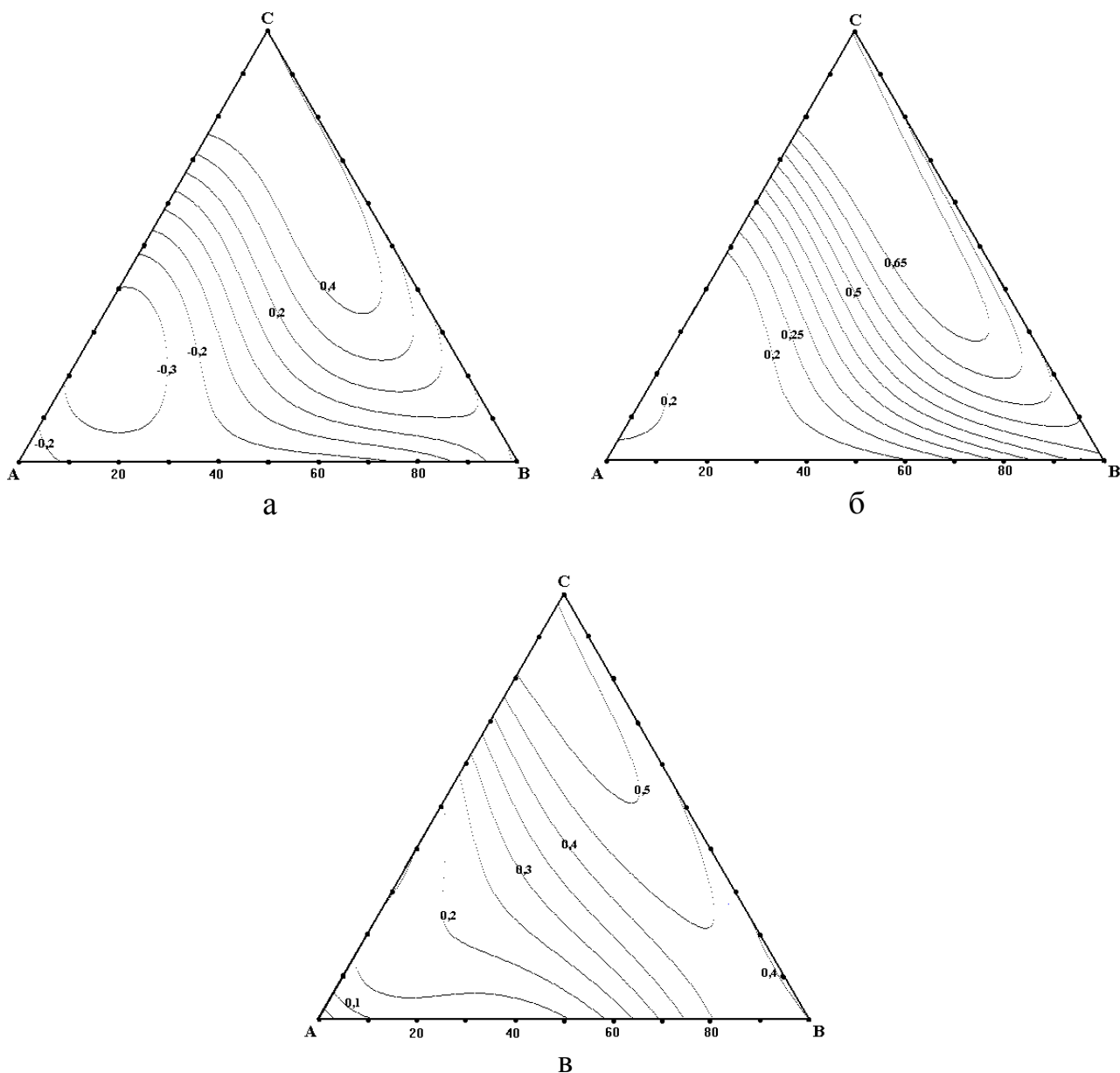


Рис. 3.21. Ізолінії однакових значень електродного потенціалу (В) при розчиненні Ga (а), Sb (б), GaSb (в) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ – $\text{CH}_3\text{COOH}$  при об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{CH}_3\text{COOH}$  у вершинах А, В і С відповідно: А – 10 : 90 : 0, В – 10 : 10 : 80 та С – 90 : 10 : 0.

В досліджуваному інтервалі розчинів існує досить велика область поліруючих травників для зразків GaSb (область I на рис. 3.22). Розчини з поліруючими властивостями мають склад (об. %) (10-30)  $\text{HNO}_3$  : (10-50)  $\text{HCl}$  : 40-60)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ , а швидкість полірування в них змінюється від 0,3 до 7 мкм/хв. Травильні композиції складів (об. %) 10  $\text{HNO}_3$  : (30-50)  $\text{HCl}$  : (40-60)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$



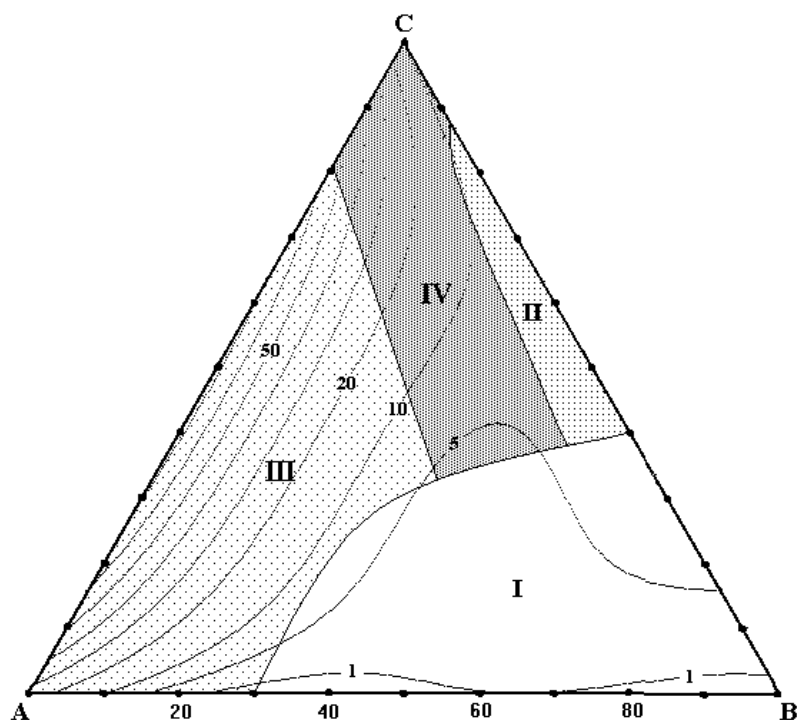


Рис 3.22. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaSb ( $T = 293\text{ K}$ ,  $\gamma = 110\text{ хв}^{-1}$ ) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –лактатна кислота та області поліруючих (I), поліруючих з одночасним утворенням пасивуючої плівки (II), селективних (III) і неpolіруючих (IV) розчинів при об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  у вершинах **A**, **B** і **C** відповідно: **A** – 10 : 90 : 0; **B** – 10 : 10 : 80 та **C** – 90 : 10 : 0.

характеризуються низькими значеннями швидкості полірування (0,3-0,8 мкм/хв), що є цінним при застосуванні їх для зняття тонких шарів з поверхні напівпровідникового матеріалу.

В розчинах складів (об. %) (50-70)  $\text{HNO}_3$  : 10  $\text{HCl}$  : (20-40)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  (рис. 3.22, область II) поверхня зразків GaSb полірується з утворенням пасивуючої плівки сірого кольору, яка легко знімається обробкою зразка протягом 2 с в розчині складу 30 об. %  $\text{HNO}_3$  + 70 об. %  $\text{HCl}$ , в результаті чого поверхня набуває дзеркального вигляду [154].

Після травлення в сумішах складів (об. %) (10-50)  $\text{HNO}_3$  : (30-90)  $\text{HCl}$  : (0-20)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  (рис. 3.22, область III) зразки галій стибіду мають поверхню з ямками, а

при обробці розчинами (40-90)  $\text{HNO}_3$  : (10-30)  $\text{HCl}$  : (0-20)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  (рис. 3.22, область IV) на поверхні утворюються плівки сірого кольору.

В загальному, збільшення вмісту органічної кислоти призводить до зменшення інтенсивності утворення поверхневих плівок. Збільшення концентрації сильного окисника – нітратної кислоти, сприяє формуванню плівок, що пояснюється сильними окисними властивостями  $\text{HNO}_3$  та пасивацією поверхні GaSb продуктами окиснення стибію.

Результати дослідження залежності швидкості розчинення стибієвих зразків від складу травильних композицій представлені на рис. 3.23, при цьому її значення коливається від 0,2 до 50 мкм/хв. Збільшення вмісту лактатної кислоти, як і при травленні GaSb, призводить до зменшення швидкості розчинення зразків. Після обробки травниками складів (об. %) (10-45)  $\text{HNO}_3$  : (10-50)  $\text{HCl}$  : (30-80)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  (рис. 3.23, область I) поверхня зразків стає полірованою. Швидкість полірування становить 0,2-36 мкм/хв. Оброблена сумішами області II поверхня вкривається матовим нальотом. Концентраційна залежність швидкості розчинення Sb подібна до залежності для GaSb, але її значення менші за величиною. Це свідчить про лімітування процесу розчинення зразків галій стибіду взаємодією стибію з компонентами травника.

На рис. 3.24 представлені залежності  $v^{-1}-\gamma^{-1/2}$  (а) та  $\ln v - 1000/T$  (б) для трьох розчинів складів (об. %) 70  $\text{HNO}_3$  : 10  $\text{HCl}$  : 20  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  (розчин 1), 30  $\text{HNO}_3$  : 10  $\text{HCl}$  : 60  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  (розчин 2) та 20  $\text{HNO}_3$  : 70  $\text{HCl}$  : 10  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  (розчин 3). Видно, що пряма залежності  $v^{-1}-\gamma^{-1/2}$  для розчину 2 (пряма 2) паралельна осі абсцис, тому розчинення галій стибіду в цій суміші протікає за кінетичним механізмом. Уявна енергія активації  $E_a$ , розрахована з температурної залежності швидкості розчинення GaSb для розчину цього складу (рис. 3.24, б), має значення 97,5 кДж/моль, що також вказує на лімітування процесу кінетичними стадіями.

У випадку розчинів 1 та 3 залежності  $v^{-1}-\gamma^{-1/2}$  перетинаються з віссю ординат під кутом, а уявні енергії активації  $E_a$ , розраховані з температурних залежностей, мають значення відповідно 3,7 та 21,6 кДж/моль. Отже, процеси травлення GaSb в розчинах таких складів лімітуються дифузійними стадіями розчинення.

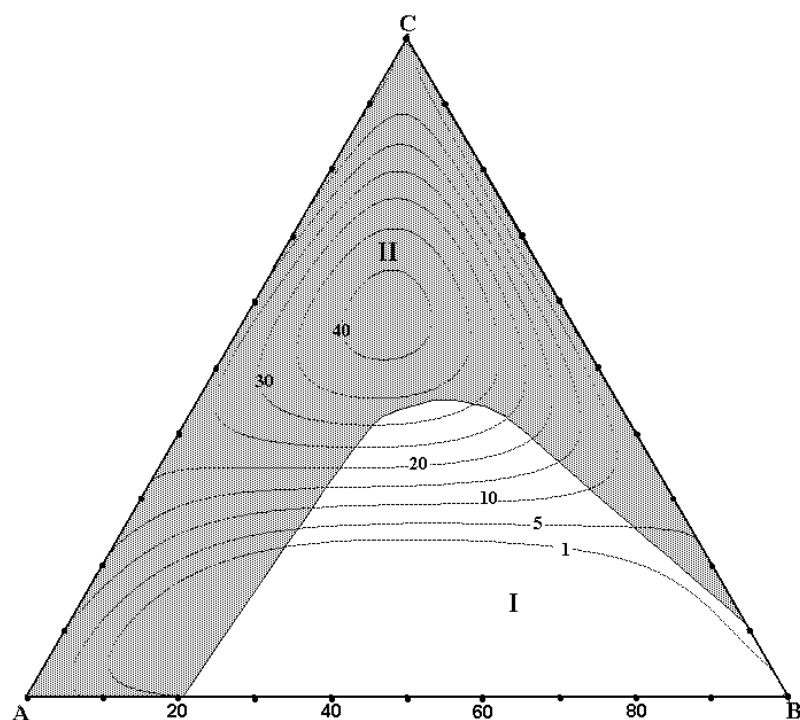


Рис 3.23. Ізолінії однакових значень швидкостей травлення (мкм/хв) Sb ( $T = 293$  К,  $\gamma = 110$  хв $^{-1}$ ) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –лактатна кислота та області поліруючих (I) і неpolіруючих (II) розчинів при об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  у вершинах А, В, С відповідно: А – 10 : 90 : 0, В – 10 : 10 : 80 та С – 90 : 10 : 0.

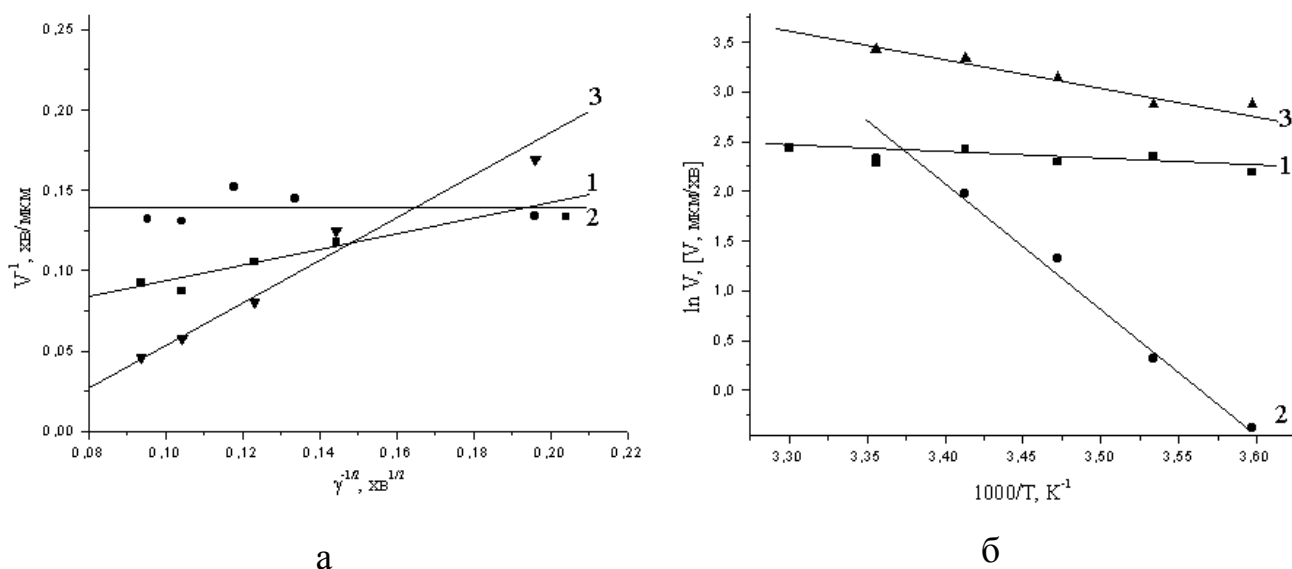


Рис 3.24. Залежність швидкості розчинення GaSb від швидкості перемішування ( $T = 293$  К) (а) та температури ( $\gamma = 110$  хв $^{-1}$ ) (б) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –лактатна кислота при об'ємних співвідношеннях  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  відповідно 70 : 10 : 20 (1), 30 : 10 : 60 (2) та 20 : 70 : 10 (3).

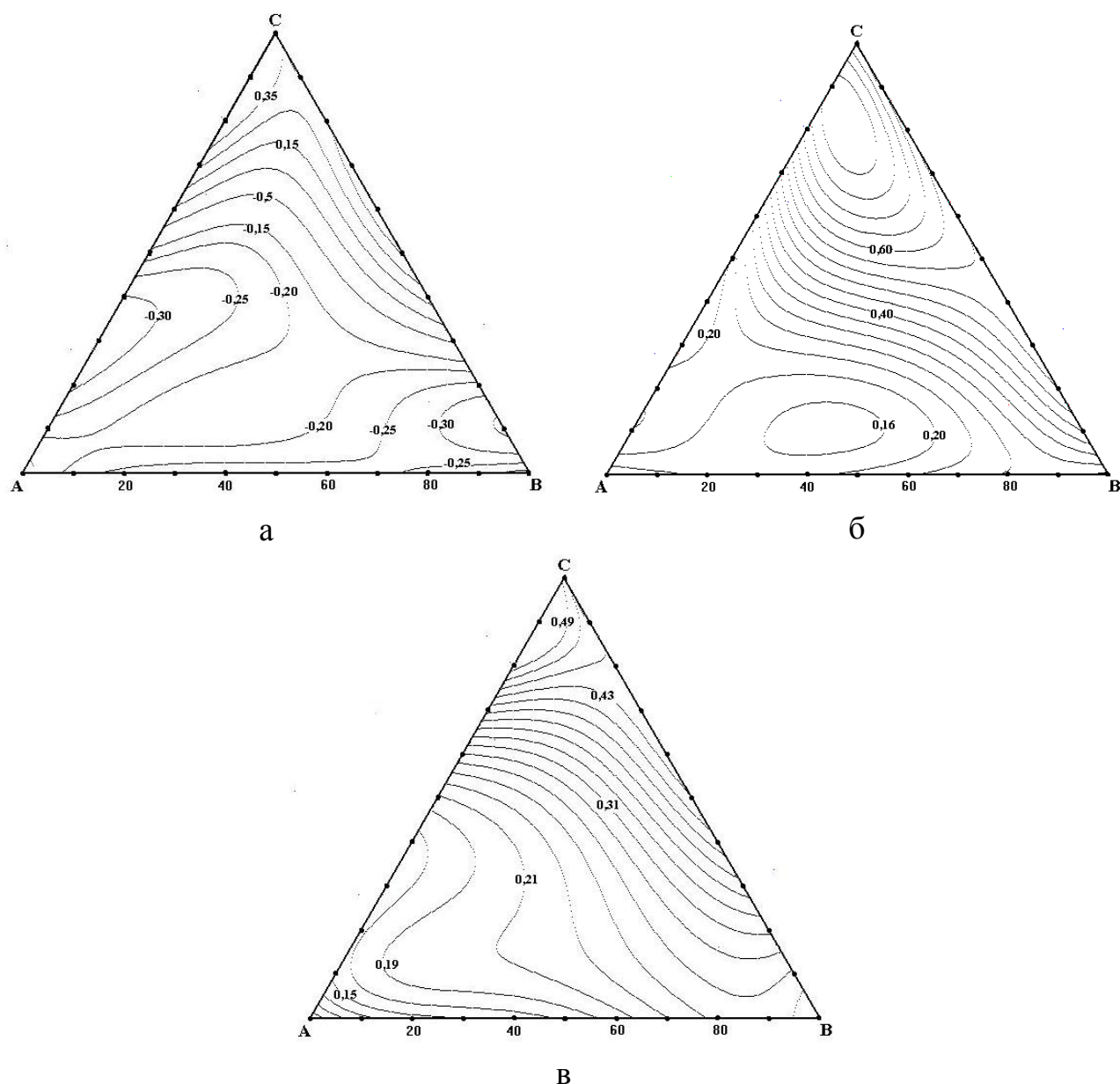


Рис. 3.25. Ізолінії однакових значень електродного потенціалу (В) при розчиненні Ga (а), Sb (б), GaSb (в) в розчинах системи  $\text{HNO}_3$ –HCl–лактатна кислота при об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  у вершинах А, В і С відповідно А – 10 : 90 : 0, В – 10 : 10 : 80 та С – 90 : 10 : 0.

Концентраційна залежність потенціалів саморозчинення електродів із Ga, Sb та GaSb для водних розчинів  $\text{HNO}_3$ –HCl–лактатна кислота представлена на рис 3.25. Видно, що потенціали саморозчинення досліджуваних матеріалів мають найбільші значення в області високих концентрацій  $\text{HNO}_3$ . Саморозчинення галію

в досліджуваних розчинах (рис. 3.25, а) характеризується, в основному, від'ємними значеннями електродного потенціалу, і тільки в області високих концентрацій  $\text{HNO}_3$  він набуває позитивних значень, що вказує на наявність процесів пасивації. Для електроду із Sb характерні найбільші значення потенціалів саморозчинення, а потенціали саморозчинення GaSb мають проміжні значення (рис. 3.25, б і в). Такі результати вказують на те, що розчинення галій стибіду в розчинах досліджуваних систем контролюється розчиненням Sb.

## **3.2. Взаємодія GaAs з водними розчинами $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ та $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –розчинник**

### **3.2.1. Хімічне травлення GaAs водними розчинами $\text{HNO}_3\text{--HCl}$**

Залежність швидкості розчинення GaAs від вмісту нітратної кислоти в розчинах системи  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$  при температурі 293 К та швидкості обертання диску  $110 \text{ хв}^{-1}$  представлена на рис. 3.26. Видно, що її значення змінюються від 8 до 62 мкм/хв, причому найбільші швидкості розчинення спостерігаються в сумішах з об'ємним вмістом  $\text{HNO}_3$  від 30 до 70 %, що відповідає мольному вмісту нітратної кислоти від 0,37 до 0,76 відповідно. При об'ємному вмісті  $\text{HNO}_3$  в розчині менше 20 об.%, відбувається різке зменшення швидкості розчинення зразків GaAs до 8 мкм/хв. Після обробки зразків GaAs травниками, що містять 10-70 об.%  $\text{HNO}_3$ , поверхня стає блискучою з хвилястими нерівностями типу „лимонная корка”. В сумішах із вмістом 90 об.%  $\text{HNO}_3$  на поверхні зразків з'являється темно-сірий наліт.

Для розчину складу 50 об.%  $\text{HNO}_3$  + 50 об.%  $\text{HCl}$  досліджено кінетичні закономірності процесу хімічного травлення зразків GaAs. З графіка залежності  $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$  (рис. 3.27, а) видно, що відповідна пряма паралельна осі абсцис. Це свідчить про те, що процес розчинення в цьому випадку не залежить від швидкості обертання диску і лімітується кінетичними стадіями. Вивчення

температурної залежності  $\ln v - 1000/T$  GaAs у цьому ж розчині показує на незалежність швидкості розчинення матеріалу від зміни температури. Уявна

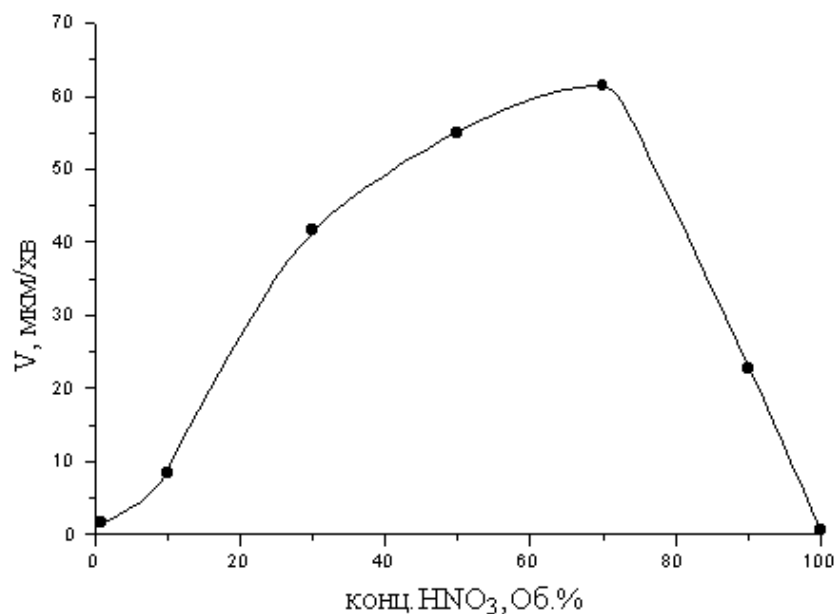


Рис 3.26. Концентраційна залежність швидкості розчинення (мкм/хв) GaAs ( $T = 293$  К,  $\gamma = 110$  хв<sup>-1</sup>) в водних розчинах HNO<sub>3</sub>-HCl.

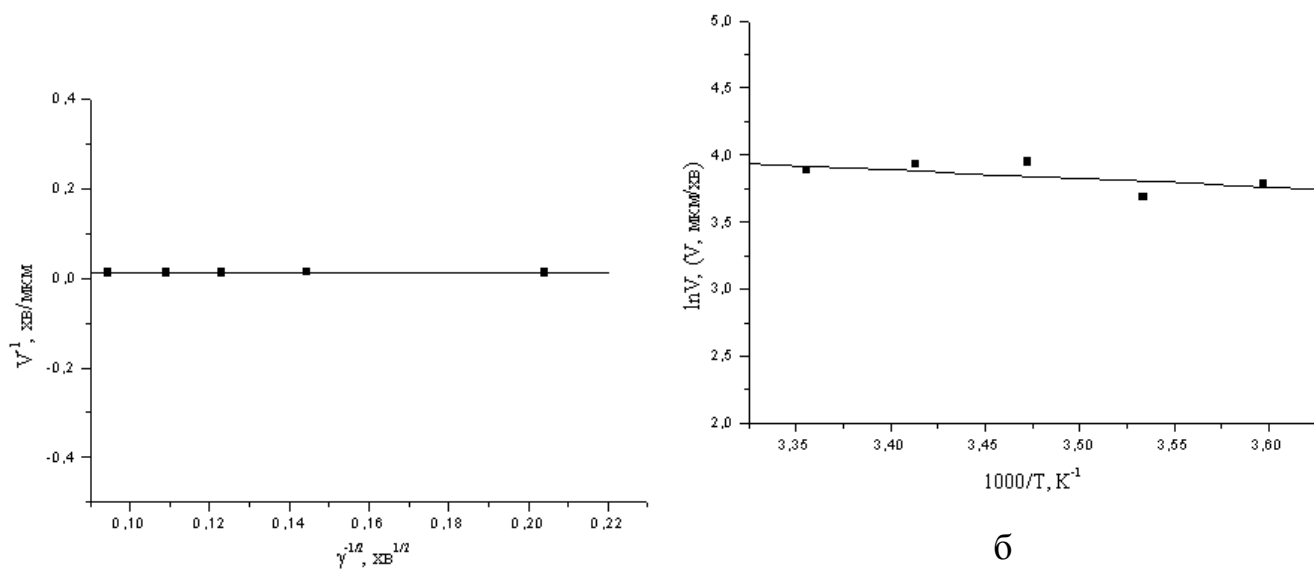


Рис 3.27. Залежність швидкості розчинення GaAs від швидкості перемішування ( $T = 293$  К) (а) та температури ( $\gamma = 110$  хв<sup>-1</sup>) (б) в водних розчинах HNO<sub>3</sub>-HCl при об'ємному співвідношенні HNO<sub>3</sub>:HCl = 50:50.

енергія активації ( $E_a$ ) процесу розчинення має значення 5,1 кДж/моль, що вказує на дифузійний механізм розчинення. Таким чином, процес розчинення зразків GaAs в розчинах системи складу 50 об.%  $\text{HNO}_3$  + 50 об.%  $\text{HCl}$  не залежить від швидкості обертання диску та від температури, при якій відбувається процес. При підвищенні температури поверхня GaAs частково пасивується, що призводить до незалежності швидкості розчинення від температури.

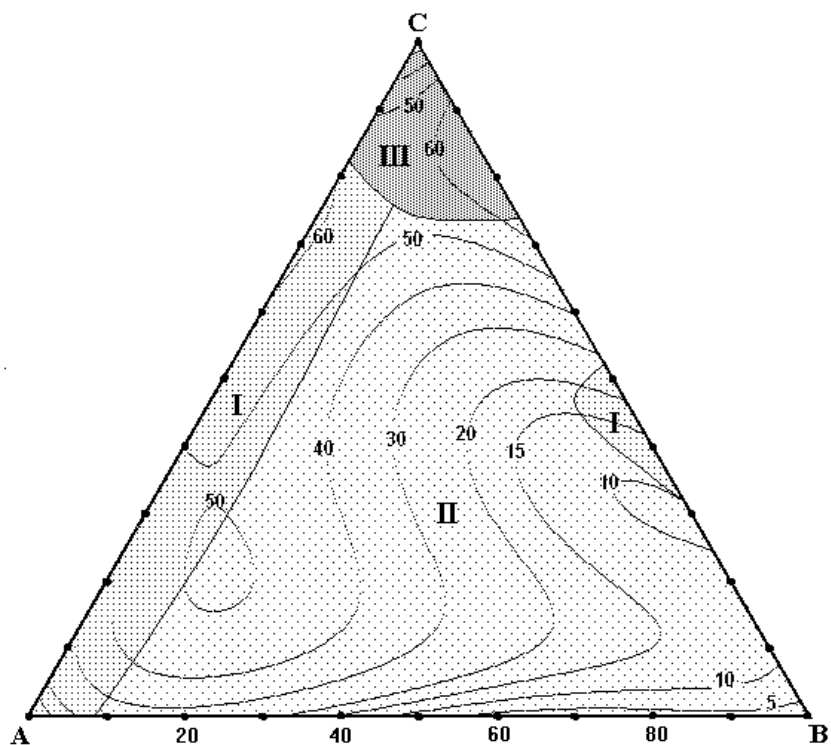
### 3.2.2. Взаємодія GaAs з розчинами $\text{HNO}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$

Концентраційна залежність швидкості травлення (діаграма Гіббса) монокристалів GaAs при  $T = 293$  К та  $\gamma = 110$  хв<sup>-1</sup> в розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$ , побудована в кодованих координатах із об'ємним співвідношенням  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$  у вершинах А, В і С відповідно: А – 10 : 90 : 0, В – 60 : 10 : 30 та С – 90 : 10 : 0, представлена на рис. 3.28. Така концентраційна область складів досліджуваних розчинів вибрана тому, що при високому вмісті води в травильних сумішах зразки галій арсеніду не розчиняються.

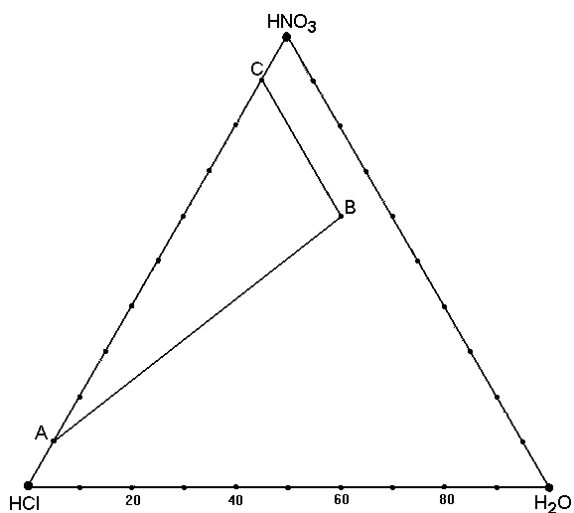
Швидкість розчинення GaAs в досліджуваних розчинах має значення від 5 мкм/хв в розчинах, збагачених на  $\text{HCl}$  і воду, до 70 мкм/хв в розчинах, збагачених на  $\text{HNO}_3$  та при мінімальному вмісті води. Збільшення вмісту води в складі травника призводить до зменшення швидкості розчинення зразків.

При обробці GaAs травниками складів (об. %) (10-70)  $\text{HNO}_3$  : (30-90)  $\text{HCl}$  : 0  $\text{H}_2\text{O}$  та (70-78)  $\text{HNO}_3$  : 10  $\text{HCl}$  : (9-17)  $\text{H}_2\text{O}$  поверхня зразків набуває блискучого вигляду з незначними хвилястими нерівностями типу „лимонной корки” (рис. 3,28, а; *область I*). Наліт темного кольору на поверхні утворюється після обробки в сумішах (об.%) (78-90)  $\text{HNO}_3$  : 10  $\text{HCl}$  : (0-9)  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 3,28, а; *область III*). В інших розчинах цієї системи на поверхні GaAs утворюються ямки (рис. 3,28, а; *область II*).

Досліджена залежність швидкості розчинення GaAs від швидкості обертання диску (рис. 3.29, а) та від температури (рис. 3.29, б) у двох розчинах складів (об.%) 60  $\text{HNO}_3$  : 10 $\text{HCl}$  : 30 $\text{H}_2\text{O}$  (*розчин 1*) та 50  $\text{HNO}_3$  : 30  $\text{HCl}$  : 20 $\text{H}_2\text{O}$  (*розчин 2*).



а



б

Рис. 3.28. Ізолінії однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaAs (а) ( $T = 293\text{ K}$ ,  $\gamma = 110\text{ хв}^{-1}$ ) в розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$  та області розчинів, що формують поверхню типу „лимонная корка” (I), селективних (II) і неполіруючих (III) розчинів при об’ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$  у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 10 : 90 : 0, **B** – 60 : 10 : 30 та **C** – 90 : 10 : 0 (б).



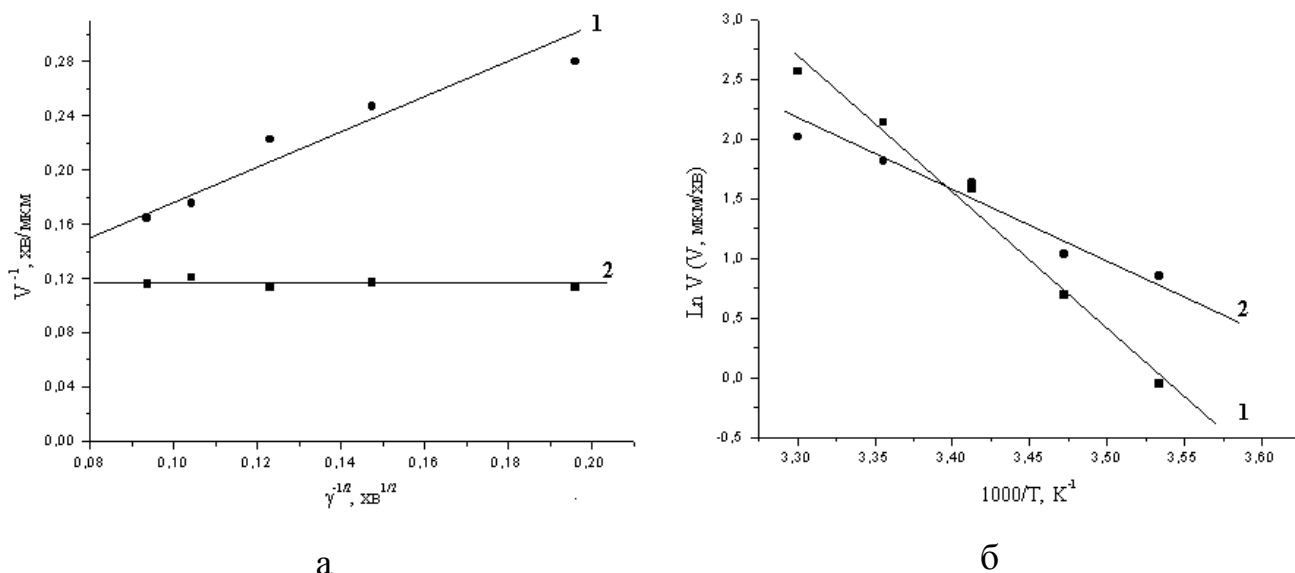


Рис. 3.29. Залежність швидкості розчинення GaAs від швидкості перемішування ( $T = 293 \text{ K}$ ) (а) та температури ( $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ ) (б) в розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$  при об'ємних співвідношеннях  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$  відповідно 60 : 10 : 30 (1) та 50 : 30 : 20 (2).

Пряма залежності  $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$  в розчині 1 паралельна осі абсцис, а в розчині 2 перетинається під кутом з віссю ординат. За даними температурної залежності швидкості розчинення розрахована уявна енергія активації процесів  $E_a$  в обидвох сумішах і показано, що вона становить відповідно 95 та 27,8 кДж/моль. З результатів проведених кінетичних досліджень можна зробити висновок, що в розчині 1 на швидкість розчинення зразків вирішальний вплив мають кінетичні стадії, а в розчині 2 на неї впливають, в основному, дифузійні стадії.

### 3.2.3. Дослідження взаємодії GaAs з водними розчинами $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –ацетатна кислота

Залежність швидкості травлення зразків GaAs від концентрації компонентів в водних розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –ацетатна кислота (діаграма Гіббса) представлена на рис. 3.30. Дослідження проводилось в розчинах складів, обмежених співвідношеннями компонентів  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{CH}_3\text{COOH}$  у вершинах А, В і С

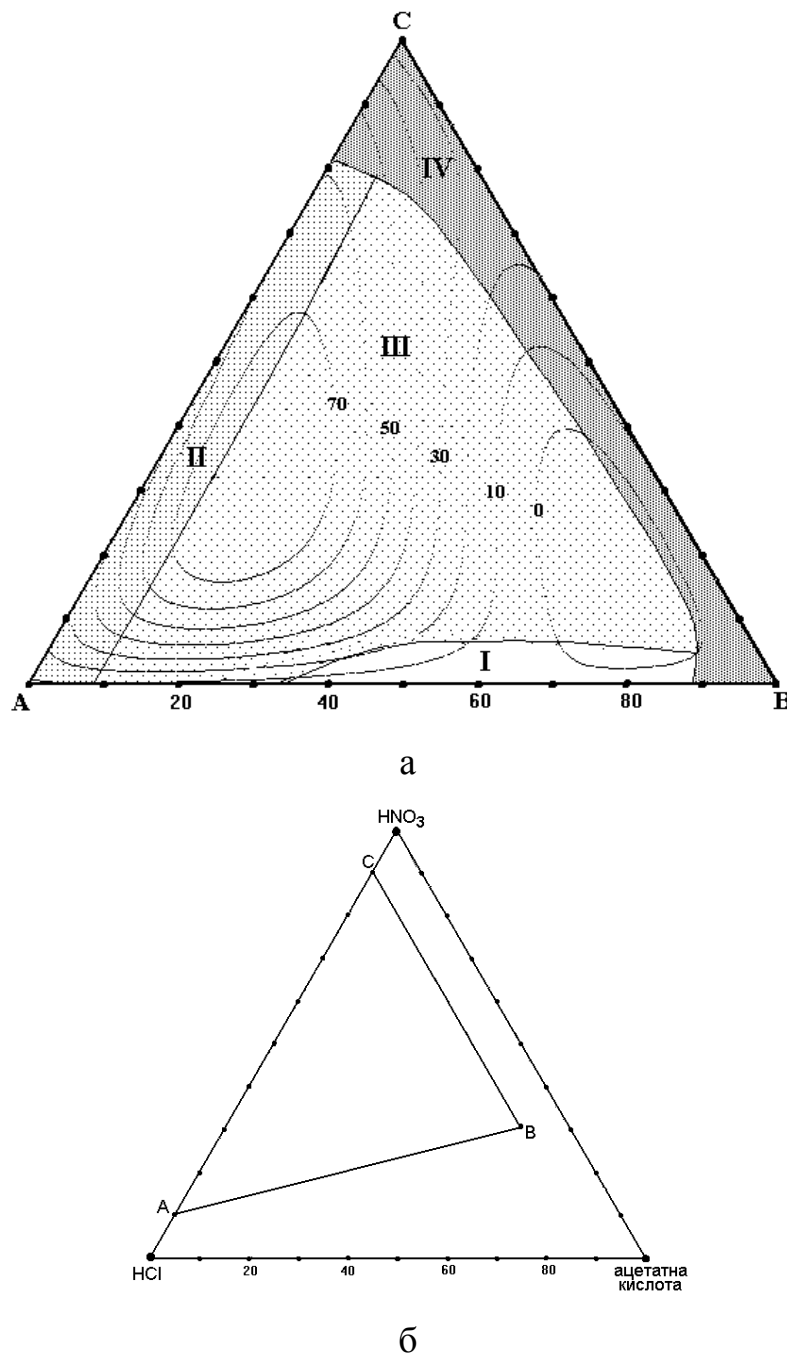


Рис 3.30. Ізолінії однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaAs (а) ( $T = 293$  К,  $\gamma = 110$  хв<sup>-1</sup>) в водних розчинах HNO<sub>3</sub>–HCl–ацетатна кислота та області поліруючих (I), що формують поверхні типу „лимонная корка” (II), селективних (III) і неполіруючих (IV) розчинів при об’ємному співвідношенні HNO<sub>3</sub> : HCl : CH<sub>3</sub>COOH у вершинах **A**, **B** і **C** відповідно: **A** – 10 : 90 : 0, **B** – 30 : 10 : 60 та **C** – 90 : 10 : 0 (б).

концентраційного трикутника відповідно: **A** – 10 : 90 : 0, **B** – 30 : 10 : 60 та **C** – 90 : 10 : 0 (3.30, б). Вимірювання проводились при  $T = 293$  К та  $\gamma = 110$  хв<sup>-1</sup>. З

наведеної діаграми видно, що швидкість розчинення GaAs досягає значень 90 мкм/хв. Збільшення вмісту  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в складі травника призводить до зменшення швидкості розчинення, причому мінімальні значення швидкостей розчинення спостерігаються в області, збагаченій на  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , а максимальні – біля сторони АС концентраційного трикутника, де вміст ацетатної кислоти мінімальний.

Травильні композиції з області складів (об. %) (17-25)  $\text{HNO}_3$  : (30-60)  $\text{HCl}$  : (24-45)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  можна використовувати для хімічного полірування зразків GaAs (рис. 2.30, а; *область I*). Швидкість травлення при цьому невелика (0,1-2 мкм/хв), що дає можливість видаляти тонкі шари та полірувати плівки. Нерівності типу „лимонная корка” на поверхні GaAs утворюються в розчинах (об. %) (10-70)  $\text{HNO}_3$  : (30-90)  $\text{HCl}$  : (0-5)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (рис. 3.30, а; *область II*). При розчиненні зразків в розчинах складів (об. %) (30-90)  $\text{HNO}_3$  : (10-60)  $\text{HCl}$  : (0-45)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (рис. 2.30, а; *область IV*) їх поверхня вкривається плівками темно-сірого кольору, які є наслідком утворення продуктів окиснення арсену під дією нітратної кислоти. В розчинах інших складів (рис. 3.30, а; *область III*) поверхня досліджуваних зразків має блиск та ямки.

Для двох розчинів складів (об. %) 17,5  $\text{HNO}_3$  + 60  $\text{HCl}$  + 22,5  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (рис. 3.29, *пряма 1*) та 43,75  $\text{HNO}_3$  + 30  $\text{HCl}$  + 26,25  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (рис. 3.31, *пряма 2*) досліджено кінетичні закономірності процесу хімічного травлення GaAs, що дало можливість визначити механізми лімітування процесу розчинення. Графіки залежностей  $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$  досліджуваного напівпровідникового матеріалу представлені на рис. 3.31, а. Видно, що при розчиненні GaAs у вказаних розчинах механізм лімітування процесу розчинення змішаний, оскільки відповідні прямі перетинають вісь ординат під кутом та відсікають на ній відрізок.

З результатів вивчення температурних залежностей швидкості розчинення розраховані значення уявної енергії активації ( $E_a$ ) у тих же поліруючих сумішах та встановлено, що вони мають значення відповідно 31,3 та 68,0 кДж/моль. Отже, можна зробити висновок, що розчинення GaAs в досліджуваних травниках відбувається за змішаним механізмом. Проте в розчині із більшим вмістом

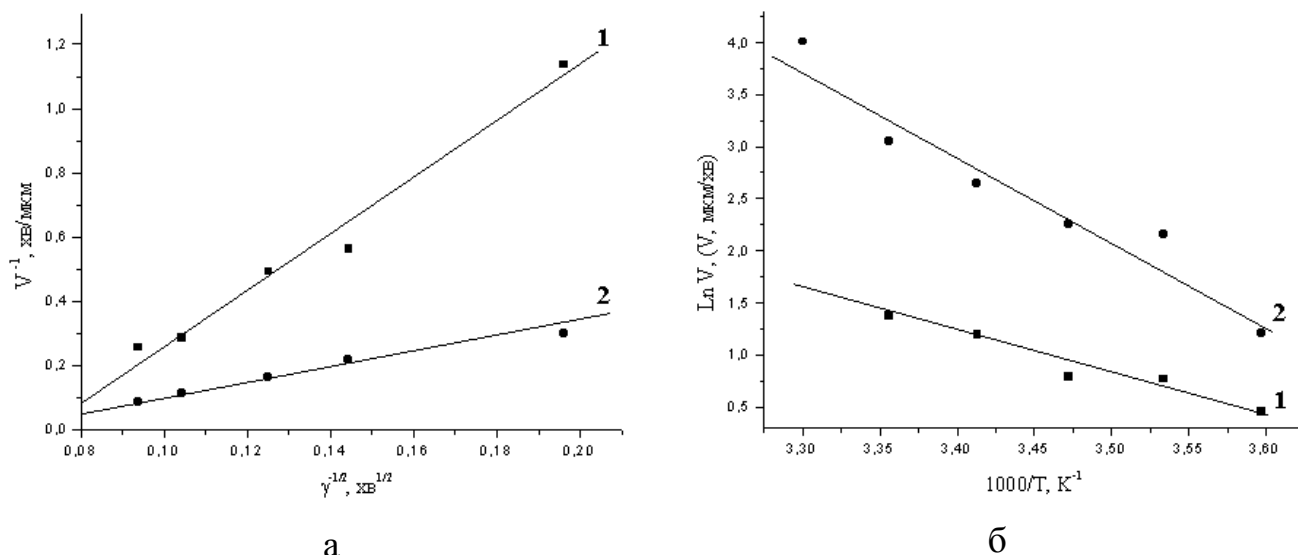


Рис 3.31. Залежність швидкості розчинення GaAs від швидкості перемішування ( $T = 293 \text{ K}$ ) (а) та температури ( $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ ) (б) в водних розчинах системи  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –ацетатна кислота при об'ємних співвідношеннях  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{CH}_3\text{COOH}$  відповідно 17,5 : 60 : 22,5 (1) та 43,75 : 30 : 26,25 (2).

хлоридної кислоти, що має поліруючі властивості, домінуючими є дифузійні стадії, а в розчинах, збагачених на нітратну кислоту, розчинення зразків відбувається за змішаним механізмом при домінуванні кінетичних процесів.

### 3.2.4. Взаємодія GaAs з водними розчинами $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –цитратна кислота

Дослідження особливостей взаємодії GaAs з водними розчинами  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –розчинник, в яких третім компонентом є цитратна, лактатна, оксалатна або тартратна кислоти, проводились в сумішах із об'ємними співвідношеннями компонентів (10-90)  $\text{HNO}_3$  : (10-90)  $\text{HCl}$  : (0-40) розчинник (рис. 3.32).

Поверхня однакових швидкостей травлення (діаграма Гіббса) GaAs в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –цитратна кислота представлена на рис. 3.33. Вимірювання проводились при  $T = 293 \text{ K}$  та  $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ . Видно, що швидкості розчинення досліджуваних зразків становлять 1-70  $\text{мкм}/\text{хв}$ , причому максимальні значення спостерігаються біля сторони АС концентраційного трикутника при

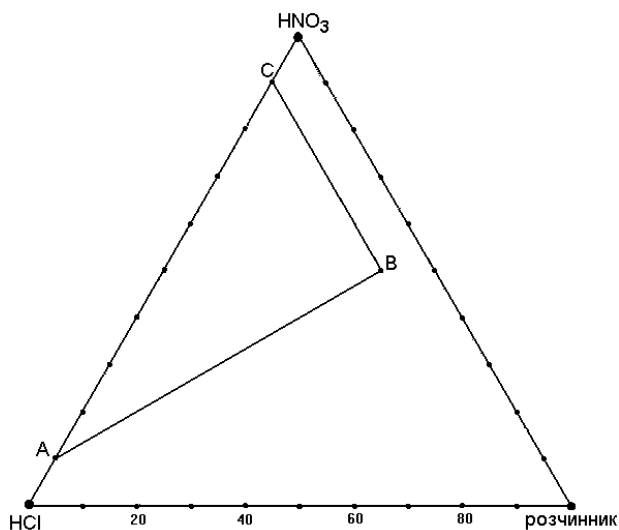


Рис. 3.32. Область складів водних розчинів травильних композицій  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –розчинник ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  або  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ) при об'ємному співвідношенні компонентів  $\text{HNO}_3$  :  $\text{HCl}$  : розчинник у вершинах A, B, C відповідно: A – 10 : 90 : 0, B – 50 : 10 : 40 та C – 90 : 10 : 0.

об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3$  :  $\text{HCl}$  = 1 : 1 та незначному вмісті цитратної кислоти. Значний надлишок в травильній композиції будь-якого з трьох компонентів призводить до зменшення швидкості розчинення GaAs, а мінімальні значення швидкостей розчинення знаходяться в області, збагаченій на цитратну кислоту.

В результаті обробки зразків галій арсеніду травниками системи  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –цитратна кислота складів (об. %) (10-70)  $\text{HNO}_3$  : (30-90)  $\text{HCl}$  : (0-5)  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  та (45-55)  $\text{HNO}_3$  : (10-20)  $\text{HCl}$  : (35-40)  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (рис. 3.33; *область I*) на поверхні зразків GaAs утворюються нерівності типу „лимонная корка”. У збагачених на нітратну кислоту розчинах із вмістом  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  до 25 об. % (рис. 3.33; *область III*) його поверхня покривається плівками сірого кольору, а в інших сумішах цієї системи вона блискуча, але на ній утворюються ямки (рис. 3.33; *область II*).

Для двох розчинів складів: *розчин 1* – (55 об. %  $\text{HNO}_3$  + 20 об. %  $\text{HCl}$  + 25 об. %  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) та *розчин 2* – (25 об. %  $\text{HNO}_3$  + 60 об. %  $\text{HCl}$  + 15 об. %  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) досліджені кінетичні закономірності процесу хімічного травлення GaAs, а

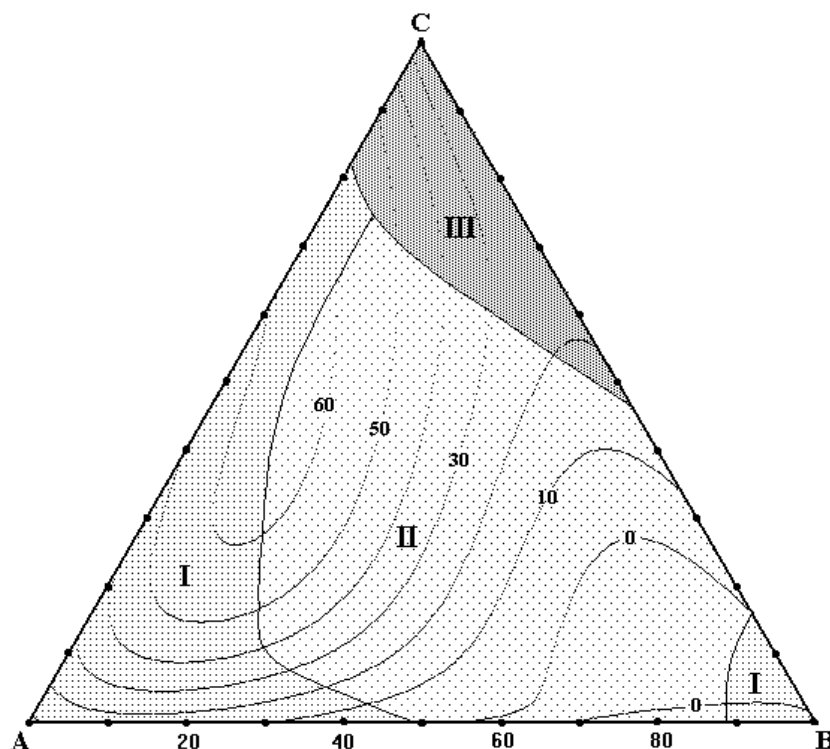


Рис 3.33. Ізолінії однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaAs ( $T = 293\text{ K}$ ,  $\gamma = 110\text{ хв}^{-1}$ ) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –цитратна кислота та області розчинів, що формують поверхні типу „лимонная корка” (I), селективних (II) і неполіруючих (III) розчинів при об’ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  у вершинах **A**, **B** і **C** відповідно: **A** – 10 : 90 : 0, **B** – 50 : 10 : 40 та **C** – 90 : 10 : 0.

відповідні графіки залежностей  $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$  представлені на рис. 3.34, а. Видно, що для розчинення GaAs в *розчині 1* характерний дифузійний механізм лімітування, оскільки *пряма 1* прямує в початок координат. В *розчині 2* розчинення зразків лімітується кінетичними стадіями процесу, тому що *пряма 2* паралельна до осі абсцис.

На рис. 3.34, б представлені температурні залежності швидкості розчинення GaAs у тих же поліруючих травниках. Значення уявної енергії активації ( $E_a$ ), розраховані з цієї залежності, становлять відповідно 30,0 та 44,8 кДж/моль. Оскільки при  $E_a < 40$  кДж/моль процес лімітується дифузійними стадіями, а при  $E_a > 40$  кДж/моль – кінетичними, можна зробити висновок, що для розчинення

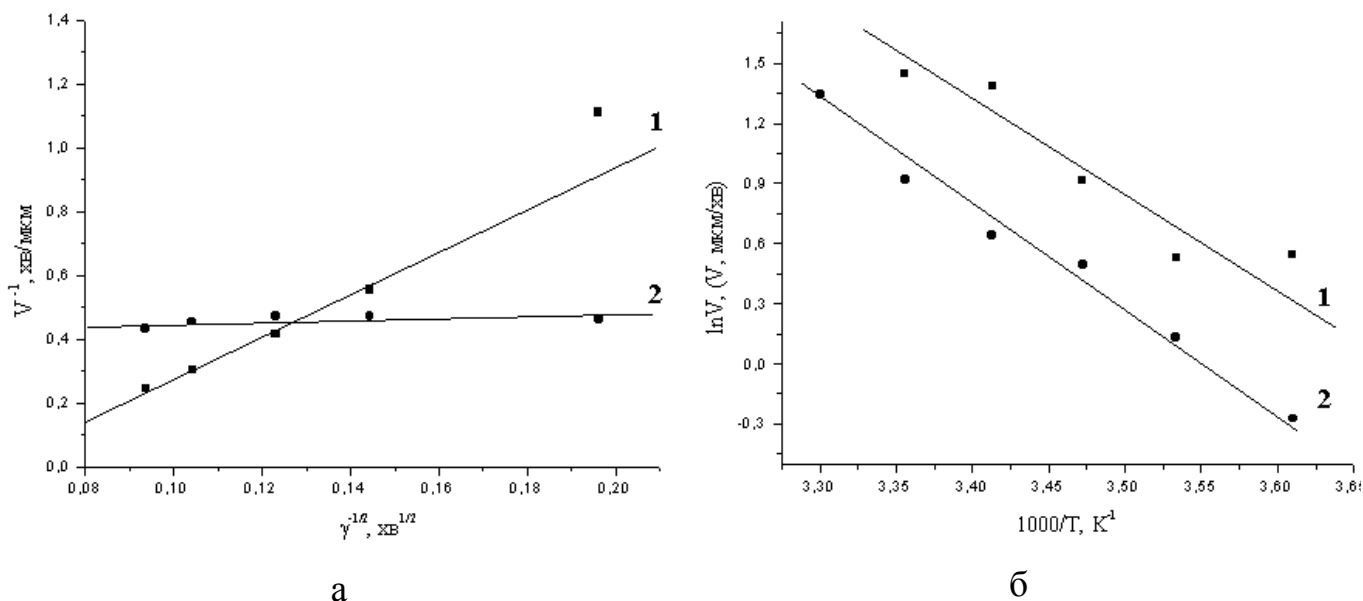


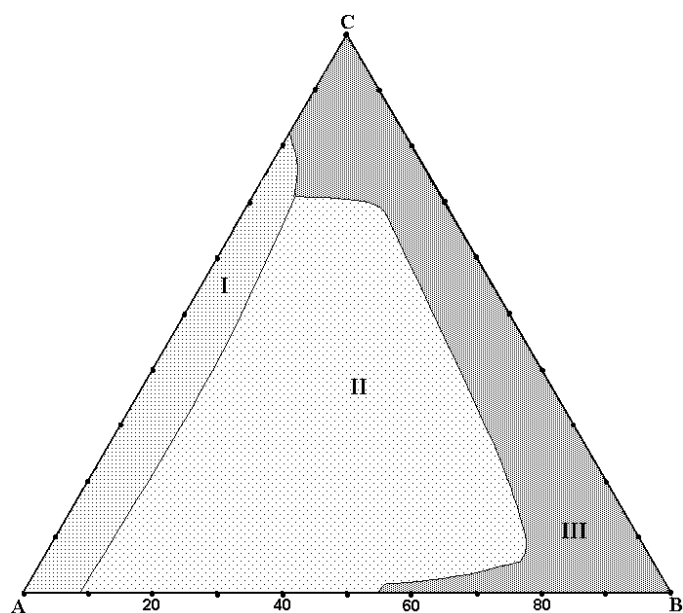
Рис 3.34. Залежність швидкості розчинення GaAs від швидкості перемішування ( $T = 293 \text{ K}$ ) (а) та температури ( $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ ) (б) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –цитратна кислота при об'ємних співвідношеннях  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  відповідно 55 : 20 : 25 (1) та 25 : 60 : 15 (2).

GaAs в розчині 1 характерний дифузійний механізм розчинення, а в розчині 2 – кінетичний.

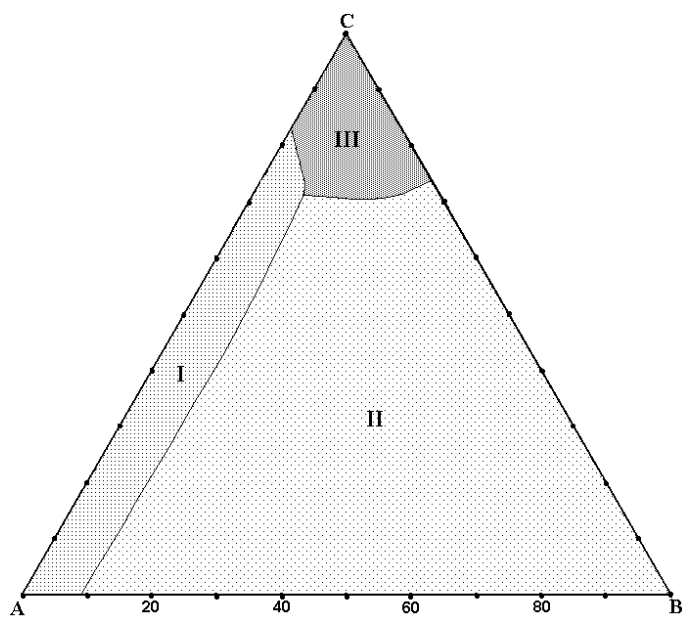
Результати дослідження кінетичних закономірностей процесу хімічного травлення GaAs в водних розчинах системи  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –цитратна кислота показують, що в травильних композиціях, збагачених на  $\text{HNO}_3$ , на швидкість розчинення зразків впливають дифузійні стадії процесу, а при її незначному вмісті в складі травника визначальними стають кінетичні стадії.

### 3.2.5. Травлення GaAs в водних розчинах $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –тарtratна (лактатна, оксалатна) кислота

Попередні дослідження травлення монокристалічного GaAs в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –тарtratна (лактатна, оксалатна) кислота показали, що в цих розчинах немає поліруючих складів. Після обробки монокристалічних зразків



а



б

Рис 3.35. Области водних розчинів  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –тартратна (а) та  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –лактатна (оксалатна) кислота (б), що формують на поверхні GaAs нерівності типу „лимонная корка” (I), селективних (II) і неполіруючих (III) розчинів при об’ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3$  :  $\text{HCl}$  : органічна кислота у вершинах **A**, **B** і **C** відповідно: **A** – 10 : 90 : 0, **B** – 50 : 10 : 40 та **C** – 90 : 10 : 0.



GaAs ( $T = 293 \text{ K}$ ,  $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ ) водними сумішами  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –тартратна кислота складів (об. %) (10-70)  $\text{HNO}_3$  : (30-90)  $\text{HCl}$  : (0-5)  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  (рис. 3.35, а; *область I*) на поверхні зразків утворюються нерівності типу „лимонная корка”. В розчинах, що містять (об. %) (20-60)  $\text{HNO}_3$  : (30-70)  $\text{HCl}$  : (10-20)  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  (рис. 3.35, а; *область II*), на поверхні GaAs утворюються ямки травлення. В травниках із вмістом (об. %) (25-90)  $\text{HNO}_3$  : (10-60)  $\text{HCl}$  : (0-40)  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  (рис. 3.35, а; *область III*) поверхня зразків галій арсеніду покривається нальотом сірого кольору.

В результаті обробки зразків GaAs водними розчинами  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –лактатна кислота та  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –оксалатна кислота складів (об. %) (10-70)  $\text{HNO}_3$  : (30-90)  $\text{HCl}$  : (0-5)  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)$  (рис. 3.35, б; *область I*) на поверхні утворюються нерівності типу „лимонная корка”. У травниках складів 80 об. %  $\text{HNO}_3$  + (10-15) об. %  $\text{HCl}$  + (0-10) об. %  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)$  зразки покриваються сірим нальотом (рис. 3.36, б; *область III*). Після обробки водними розчинами  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –лактатна (оксалатна) кислота, в яких вміст лактатної (оксалатної) кислоти більше 5 об. % (рис. 3.36, б; *область II*), на поверхні GaAs утворюються ямки травлення.

Оскільки в наведених потрійних системах заміна органічної кислоти не дала можливості розробити поліруючі склади, детальні дослідження кінетичних закономірностей травлення в цих системах не проводили. Очевидно, головну роль в процесі розчинення галій арсеніду в таких сумішах відіграє природа галогенводневої кислоти, тому було вирішено замінити хлоридну кислоту в складі цих систем на бромідну, що буде розглянуто в розділі 4.

### Висновки до розділу 3

Встановлено характер фізико-хімічного розчинення зразків GaSb та GaAs в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –розчинник (вода, ацетатна, оксалатна, тартратна, цитратна і лактатна кислоти). Побудовано поверхні однакових швидкостей травлення (діаграми Гіббса), розмежовано області поліруючих і неполіруючих складів розчинів для вказаних напівпровідників в кожній з досліджених систем та вивчено кінетичні закономірності процесу розчинення. Для зразків Ga, Sb та GaSb

виміряно потенціали саморозчинення електродів в розчинах систем  $\text{HNO}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$  (ацетатна, лактатна кислоти) [153].

З'ясовано, що в розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –розчинник збільшення вмісту третього компонента призводить до збільшення швидкості розчинення GaSb в послідовності: цитратна кислота  $\geq$  оксалатна кислота  $\geq$  тарtratна кислота  $\geq$  вода  $\geq$  лактатна кислота  $\gg$  ацетатна кислота.

При порівнянні поліруючих властивостей різних розчинів видно, що відповідний концентраційний інтервал збільшується в ряду:  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –тарtratна кислота  $>$   $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –ацетатна кислота  $>$   $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –вода  $>$   $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –лактатна кислота. Найкращі результати для полірування підкладок галій стибіду були отримані при використанні в'язкого розчинника – лактатної.

Поліруючі склади для Sb мають всі досліджувані розчини, а їх концентраційний інтервал збільшується в ряду:  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –лактатна кислота  $\geq$   $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –тарtratна кислота  $\geq$   $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –цитратна кислота  $>$   $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –оксалатна кислота  $>$   $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –вода  $>$   $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –ацетатна кислота.

Значення електродних потенціалів саморозчинення зразків Ga та GaSb збільшується в ряду розчинів  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –вода  $>$   $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –лактатна кислота  $>$   $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –ацетатна кислота. Потенціал електроду із Sb є позитивним та досягає максимальних значень в розчинах, збагачених на нітратну кислоту. Це свідчить про контроль процесу розчинення галій стибіду в розчинах досліджених систем розчиненням Sb, що утворюється на поверхні GaSb при травленні.

Швидкість травлення GaAs в водних розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –розчинник також залежить від природи розчинника та збільшується при заміні розчинника в послідовності: цитратна кислота  $>$  ацетатна кислота  $>$  вода для зразків GaAs. Поліруючі травники для галій арсеніду виявлені тільки в системі з ацетатною кислотою [154].

Отримані результати стали основою для розробки травильних композицій і оптимізації режимів травлення досліджуваних GaSb та GaAs.

## РОЗДІЛ 4

### КІНЕТИКА І МЕХАНІЗМ ПРОЦЕСУ РОЗЧИНЕННЯ GaSb ТА GaAs В ВОДНИХ РОЗЧИНАХ $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ ТА $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –ОРГАНІЧНА КИСЛОТА

#### 4.1. Взаємодія GaSb з водними розчинами $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ та $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –органічна кислота

Бромвиділяючі травильні композиції, до складу яких входить нітратна та бромідна кислоти, володіють гарними поліруючими властивостями і їх часто використовують для хімічного травлення напівпровідників. Порівняно з бромвмісними травниками типу  $\text{Br}_2$ -розчинник, які вимагають дотримання особливих умов при їх приготуванні та зберіганні і характеризуються значною токсичністю, ці суміші більш технологічні та дозволяють уникати роботи з вільним  $\text{Br}_2$ . В результаті хімічної взаємодії компонентів таких розчинів основним окисником при розчиненні поверхні напівпровідникових сполук є елементарний бром та бромистий нітрозил, які виділяються в результаті хімічної реакції:



Крім броду, в залежності від співвідношення компонентів розчину, в надлишку може бути нітратна кислота, яка в цьому випадку також виконує роль окисника, або бромідна кислота, яка розчиняє вільний бром та продукти реакції. Органічна кислота також розчиняє вільний бром та продукти окиснення компонентів напівпровідника внаслідок утворення комплексних сполук.

##### 4.1.1. Дослідження взаємодії галій стибіду з водними розчинами $\text{HNO}_3\text{--HBr}$

На рис. 4.1 представлена залежність швидкості розчинення ( $v$ ) GaSb від вмісту нітратної кислоти в розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HBr}$  при температурі 293 К та швидкості обертання диску ( $\gamma$ )  $110 \text{ хв}^{-1}$ . Для GaSb значення  $v$  змінюються від 1,5 до 210 мкм/хв, причому найбільші швидкості розчинення досліджуваних матеріалів спостерігаються в розчині з вмістом 30 об. %  $\text{HNO}_3$ , що відповідає

мольному співвідношенню  $\text{HNO}_3:\text{HBr} = 1:1,3$ . При об'ємному вмісті 10 %  $\text{HNO}_3$  швидкість травлення зразків галій стибіду має мінімальне значення. Збільшення вмісту нітратної кислоти від 30 до 70 об.% призводить до падіння швидкості розчинення зразків від 210 до 10 мкм/хв. Таку закономірність можна пояснити зменшенням розчинності утвореного бромиду в травильній композиції. При збільшенні вмісту  $\text{HNO}_3$  від 70 до 100 об.% швидкість розчинення досліджуваного напівпровідникового матеріалу зростає від 10 до 31 мкм/хв. В цьому випадку підвищується концентрація нітратної кислоти, яка при такому складі розчинів виконує роль окисника GaSb.

Поверхня зразків галій стибіду після обробки травниками, що містять 30–50 об. % нітратної кислоти, має блискучий вигляд з ямками травлення. В травниках із вмістом 70-100 об. %  $\text{HNO}_3$  поверхня стає матовою з ямками травлення, в розчині із вмістом 10 об. % нітратної кислоти поверхня стає матовою без ямок при мінімальній швидкості травлення.

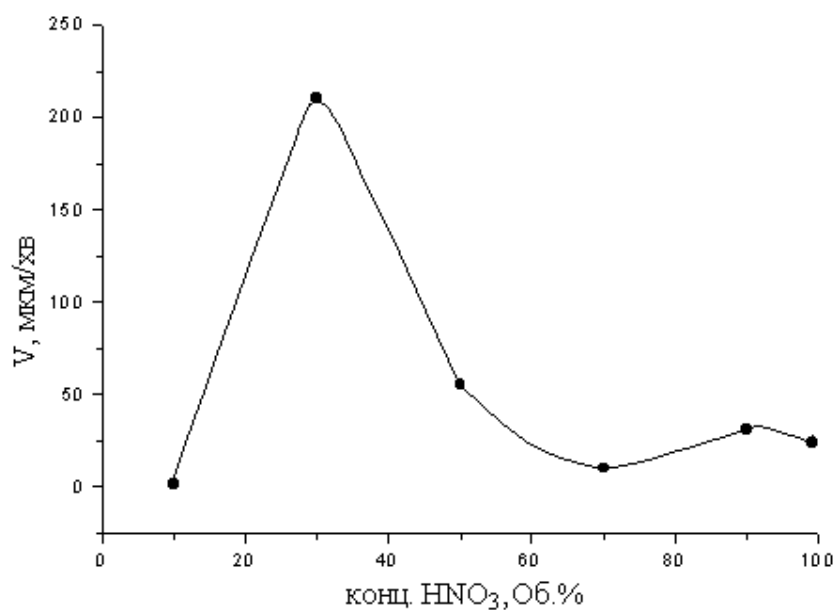


Рис 4.1. Залежність швидкості розчинення GaSb (мкм/хв,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ ) від вмісту нітратної кислоти в водних розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ .

#### 4.1.2. Хімічне травлення GaSb в розчинах $\text{HNO}_3\text{--HBr--H}_2\text{O}$

У водних розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –розчинник (вода, ацетатна, оксалатна, тартратна, цитратна та лактатна кислота) залежність швидкості розчинення зразків GaSb від складу травильних композицій вивчали в області складів, представлених у вигляді трикутника, де співвідношення  $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{H}_2\text{O}$  (об. %) у вершинах А, В і С складає відповідно: А – 10 : 90 : 0, В – 20 : 20 : 60 та С – 90 : 10 : 0 (рис. 4. 2). Дослідження проводились при температурі 293 К та швидкості обертання диску  $110 \text{ хв}^{-1}$ .

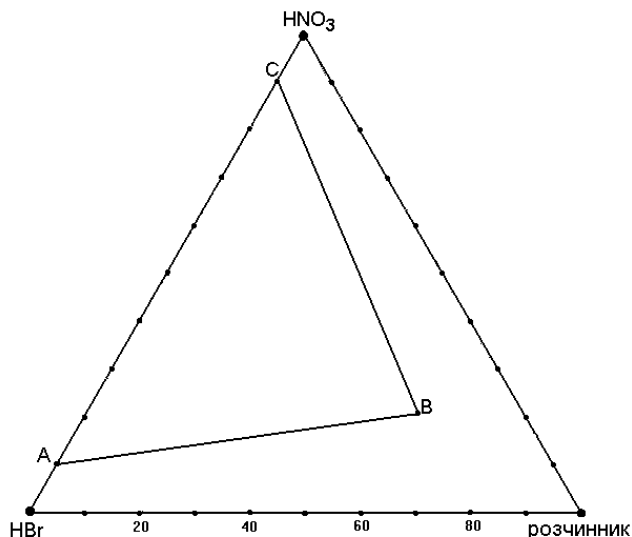


Рис. 4.2. Область складів травильних композицій  $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –розчинник ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) при об'ємному співвідношенні компонентів  $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{розчинник}$  у вершинах А, В, С відповідно: А – 10 : 90 : 0, В – 20 : 20 : 60 та С – 90 : 10 : 0.

На рис 4.3 представлена концентраційна залежність швидкості травлення GaSb в розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HBr--H}_2\text{O}$ . Діаграма побудована в інтервалі концентрацій при об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{H}_2\text{O}$  у вершинах А, В і С відповідно: А – 10 : 90 : 0, В – 10 : 10 : 80 та С – 90 : 10 : 0 при  $T = 293 \text{ К}$  та  $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ . Видно, що значення швидкості розчинення зразків GaSb змінюються від 5 до 400

мкм/хв в залежності від об'ємних співвідношень компонентів. В травильних композиціях, які збагачені на HBr (50-70 об. %) та містять 15-30 об. % H<sub>2</sub>O (сторона **AB** концентраційного трикутника), зразки розчиняються із максимальною швидкістю. Незначний вміст води підвищує розчинність продуктів реакції, що утворюється в результаті взаємодії травильної суміші з напівпровідниковим матеріалом. Збільшення в травильному розчині вмісту HNO<sub>3</sub> та води призводить до зменшення швидкості розчинення зразків.

Із отриманих результатів можна зробити висновок, що зростання швидкості розчинення пов'язане із підвищенням вмісту HBr у розчині, причому максимальне значення швидкості розчинення GaSb досягається при мольному співвідношенні HNO<sub>3</sub>/HBr = 1 : 3. При такому співвідношенні компонентів в результаті хімічної

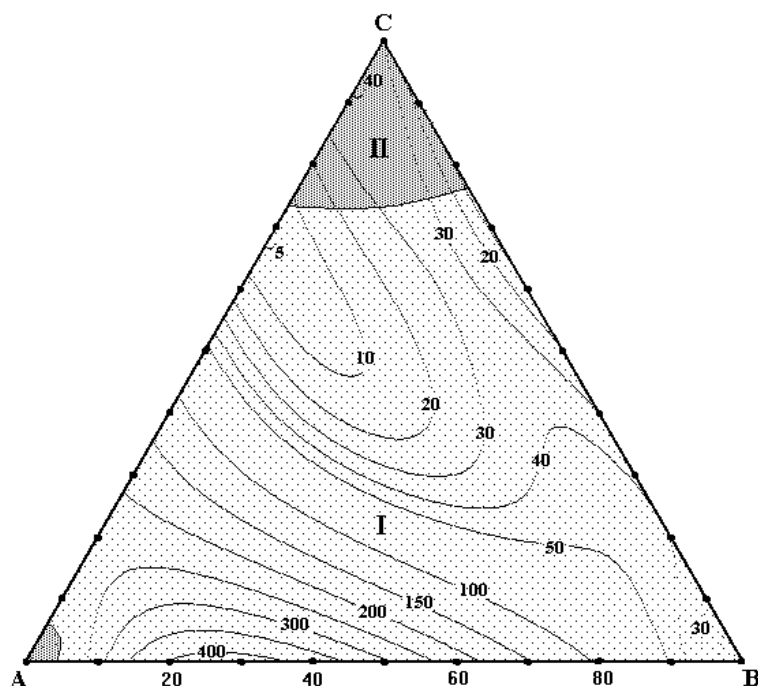


Рис. 4.3. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaSb ( $T = 293\text{ K}$ ,  $\gamma = 110\text{ хв}^{-1}$ ) в розчинах HNO<sub>3</sub>–HBr–H<sub>2</sub>O та області селективних (I) і неpolіруючих (II) розчинів при об'ємному співвідношенні HNO<sub>3</sub> : HBr : H<sub>2</sub>O у вершинах A, B, C відповідно: A – 10 : 90 : 0; B – 20 : 20 : 60 та C – 90 : 10 : 0.

взаємодії компонентів травильної композиції утворюється найбільша кількість вільного броду, який є основним окисником при розчиненні GaSb [156].

При хімічному травленні галій стибіду травниками вказаної системи, за винятком тих, в яких вміст  $\text{HNO}_3$  менше 70 об. %, а  $\text{HBr}$  – до 80 об.% (рис. 4.3, область I), формується блискача поверхня з ямками травлення. При обробці розчинами із вмістом нітратної та бромідної кислот понад 70 та 80 об. % відповідно (рис. 4.3, область II) поверхня кристалу стає матовою.

Дослідження залежності швидкості розчинення зразків від швидкості обертання диску для двох розчинів складів (об. %) 46,3  $\text{HNO}_3$  + 16,2  $\text{HBr}$  + 37,5  $\text{H}_2\text{O}$  (розчин 1) та 42,5  $\text{HNO}_3$  + 42,5  $\text{HBr}$  + 15,0  $\text{H}_2\text{O}$  (розчин 2) показало, що швидкість перемішування розчинів не впливає на швидкість розчинення GaSb (рис. 4.4, а). Отримані результати вказують на те, що процес розчинення досліджуваних напівпровідникових зразків в цих  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ – $\text{H}_2\text{O}$  лімітується кінетичними стадіями.

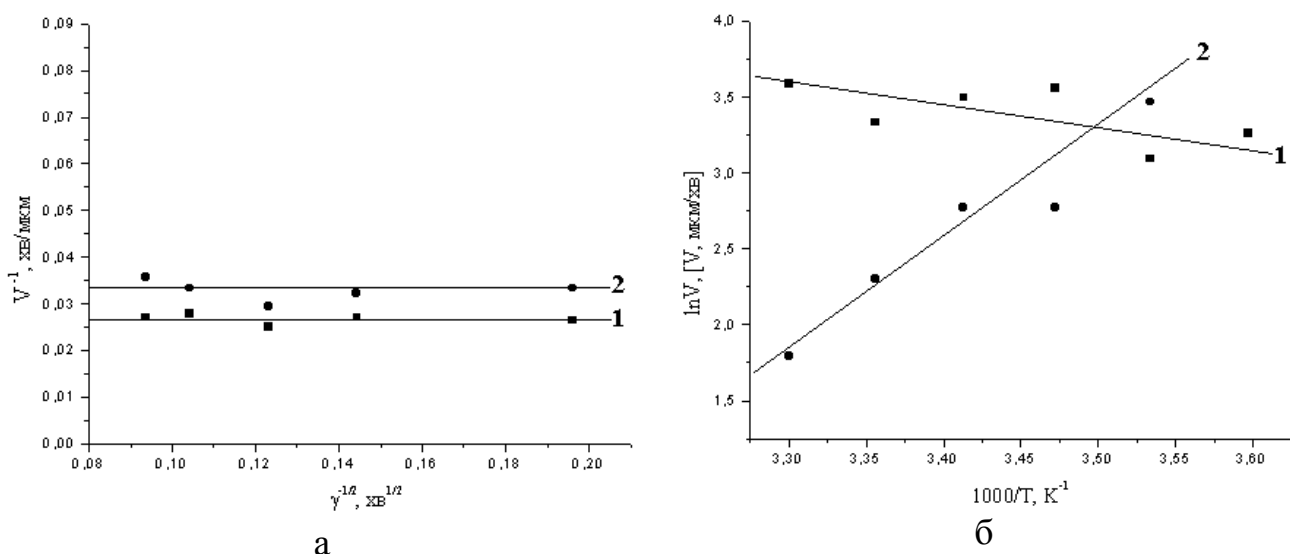


Рис 4.4. Залежність швидкості розчинення GaSb від швидкості перемішування ( $T = 293$  K) (а) та температури ( $\gamma = 110$   $\text{хв}^{-1}$ ) (б) в розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ – $\text{H}_2\text{O}$  при об'ємних співвідношеннях  $\text{HNO}_3$  :  $\text{HBr}$  :  $\text{H}_2\text{O}$  відповідно 46,3 : 16,2 : 37,5 (1) та 42,5 : 42,5 : 15,0 (2).

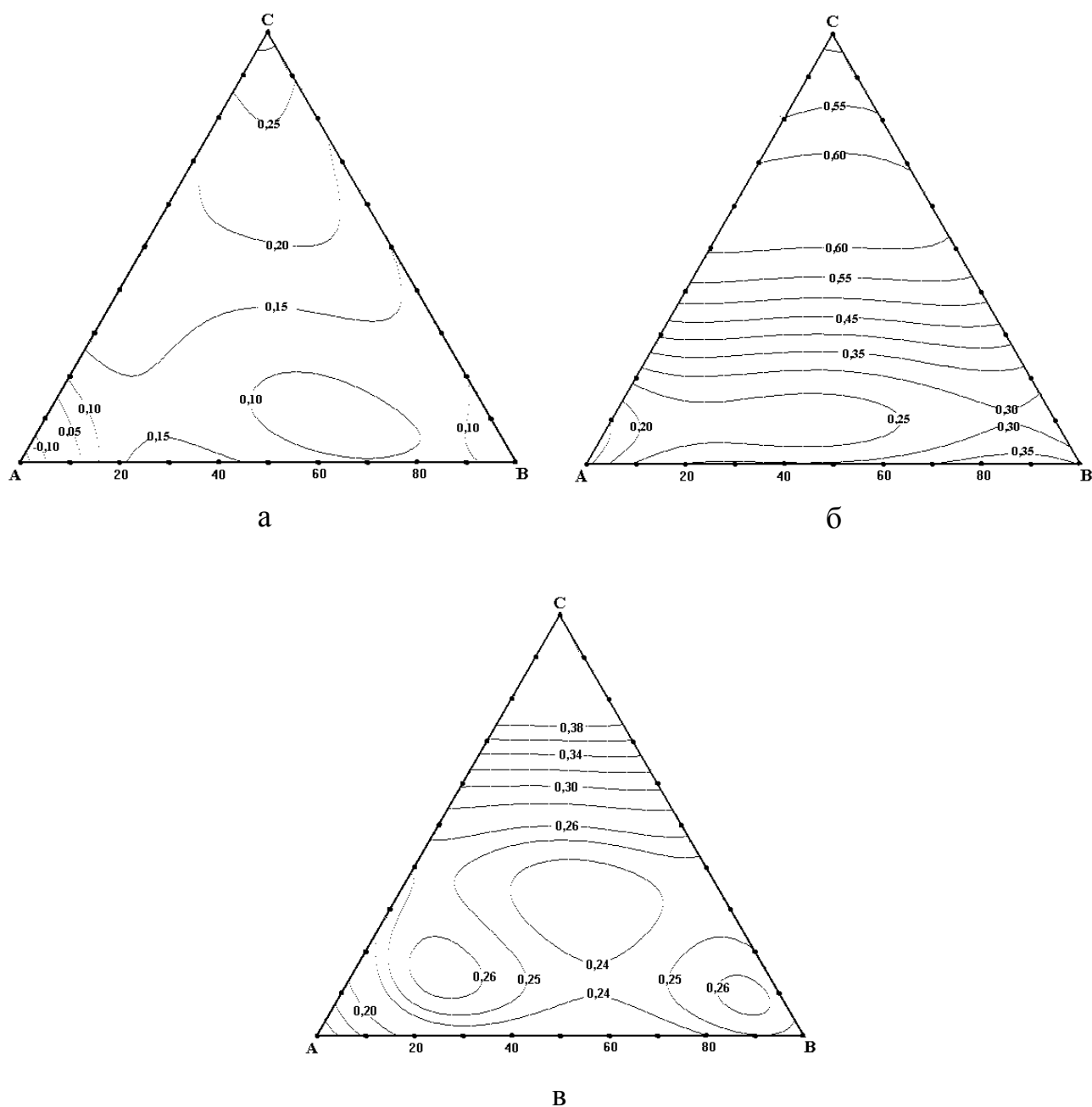


Рис.4.5. Ізолінії однакових значень електродного потенціалу (В) при розчиненні Ga (а), Sb (б), GaSb (в) в розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HBr--H}_2\text{O}$  при об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{H}_2\text{O}$  у вершинах **A**, **B** і **C** відповідно: **A** – 10 : 90 : 0; **B** – 20 : 20 : 60 та **C** – 90 : 10 : 0.

На рис. 4.4, б представлені графіки залежності швидкості розчинення GaSb від температури в розчинах тих же складів. Уявна енергія активації для *розчину 1*, визначена із цієї залежності, має значення 9,1 кДж/моль, що вказує на дифузійний



механізм лімітування розчинення. Таку розбіжність в отриманих експериментальних результатах можна пояснити наявністю процесів пасивації, які сповільнюють розчинення при зростанні температури. Швидкість розчинення GaSb в розчині 2 зменшується із підвищенням температури. Така залежність може бути пов'язана з пасивацією поверхні зразків при зростанні температури.

Концентраційні залежності потенціалів саморозчинення Ga, Sb та GaSb в розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HBr--H}_2\text{O}$  представлено на рис. 4.5. Видно, що потенціали зростають із збільшенням вмісту  $\text{HNO}_3$ , що вказує на підсилення ролі пасиваційних та дифузійних процесів. Найбільші за величиною значення потенціалів саморозчинення характерні для Sb, причому порівняння отриманих залежностей для GaSb та його складових компонентів свідчить про те, що розчинення галій стибіду в розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HBr--H}_2\text{O}$  лімітується швидкістю розчинення Sb [155].

#### 4.1.3. Взаємодія GaSb з водними розчинами $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –ацетатна кислота

Концентраційна залежність швидкості травлення (діаграма Гіббса) GaSb в водних розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –ацетатна кислота представлена на рис. 4.6. Видно, що швидкість розчинення зразків GaSb в травниках цієї системи має значення від 1 до 200 мкм/хв. Максимальні її значення характерні для сумішей, в яких ацетатна кислота відсутня або її вміст мінімальний, а збільшення вмісту ацетатної кислоти призводить до значного зменшення швидкості розчинення зразків. Після обробки кристалів в травниках із вмістом (об. %) (20-70)  $\text{HNO}_3$  : (52-80)  $\text{HBr}$  : (0-30)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (рис. 4.6, область I) отримується блискуча поверхня з ямками травлення. Після травлення GaSb в неpolіруючих сумішах цієї системи зі складами: (20-90)  $\text{HNO}_3$  : (10-52)  $\text{HBr}$  : (0-60) ацетатної кислоти (рис. 4.6, область II) на поверхні утворюються плівки сірого кольору.

Для розчину складу (об. %) 15  $\text{HNO}_3$  + 55  $\text{HBr}$  + 30  $\text{CH}_3\text{COOH}$  досліджена залежність швидкості розчинення зразків від швидкості обертання диску та від температури (рис. 4.7). Пряма  $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$  прямує в початок координат, що вказує на

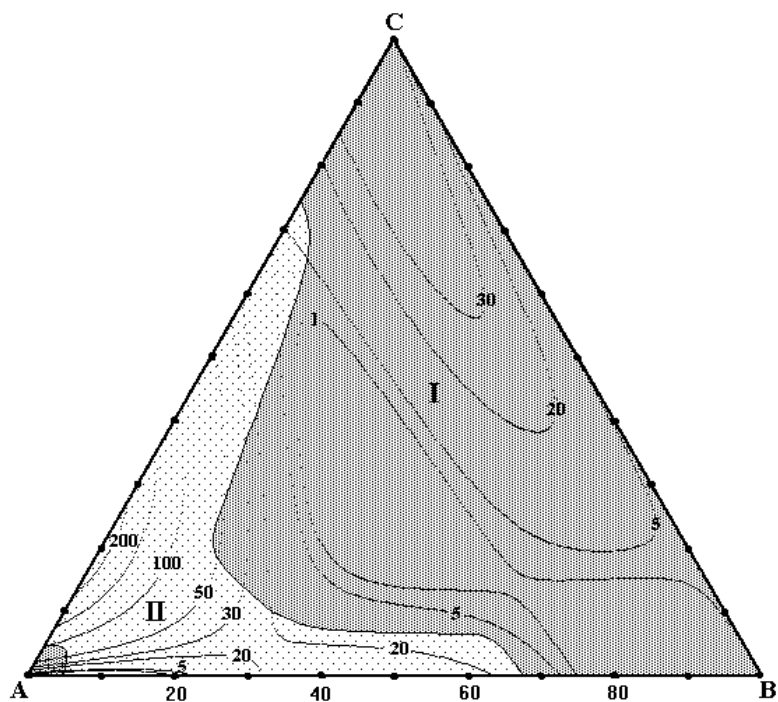
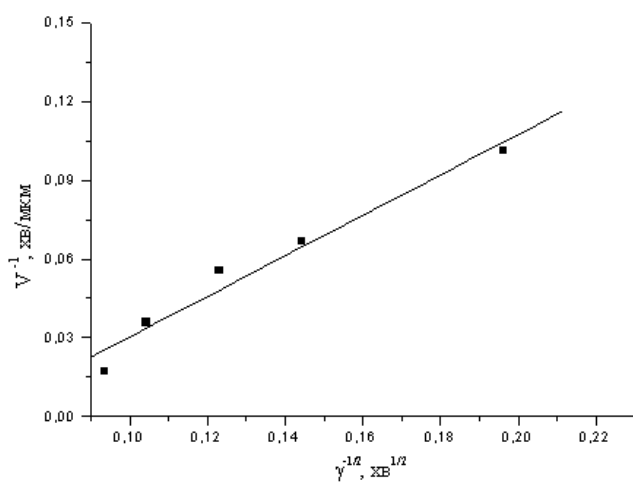
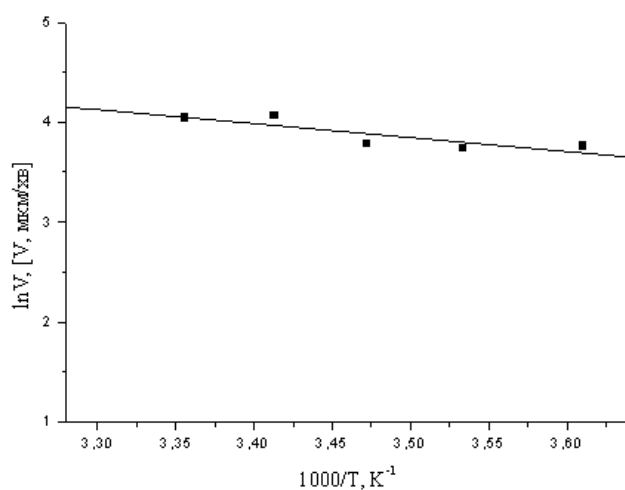


Рис. 4.6. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaSb ( $T = 293$  К,  $\gamma = 110$  хв<sup>-1</sup>) в водних розчинах HNO<sub>3</sub>–HBr–ацетатна кислота та області селективних (I) і неполіруючих (II) розчинів при об'ємному співвідношенні HNO<sub>3</sub> : HBr : CH<sub>3</sub>COOH у вершинах А, В і С відповідно: А – 10 : 90 : 0; В – 20 : 20 : 60 та С – 90 : 10 : 0.



а



б

Рис 4.7. Залежність швидкості розчинення GaSb від швидкості перемішування ( $T = 293$  К) (а) та температури ( $\gamma = 110$  хв<sup>-1</sup>) (б) в розчині при об'ємних співвідношеннях HNO<sub>3</sub> : HBr : CH<sub>3</sub>COOH = 15 : 55 : 30.

на те, що процес розчинення GaSb в цьому розчині лімітується дифузійними стадіями. Уявна енергія активації, розрахована з графіку  $\ln v - 1000/T$ , має значення 11,4 кДж/моль, що також вказує на дифузійний механізм лімітування розчинення.

#### 4.1.4. Взаємодія GaSb з водними розчинами $\text{HNO}_3$ –HBr–оксалатна кислота

Концентраційна залежність швидкості травлення монокристалічного GaSb в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ –HBr–оксалатна кислота зображена на рис. 4.8. В розчині складу 15 об. %  $\text{HNO}_3$  + 55 об. % HBr + 30 об.%  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  GaSb розчиняється з найбільшою швидкістю – 250 мкм/хв. В сумішах з максимальним вмістом оксалатної кислоти та в розчинах, в яких об'ємне співвідношення  $\text{HNO}_3 : \text{HBr} = 1 : 1$  (мольне співвідношення при цьому становить 1 : 0,5), а об'ємний вміст оксалатної кислоти складає 15 об. %, досліджувані зразки розчиняються із невеликою швидкістю розчинення ( $\sim 1$  мкм/хв). В травниках із вмістом бромідної кислоти 50-90 об. % (мольне співвідношення  $\text{HNO}_3:\text{HBr}$  близьке до 1:3) швидкість травлення зразків GaSb має значення 100-250 мкм/хв.

Після обробки зразків GaSb в розчинах із вмістом (об. %) (20-72)  $\text{HNO}_3$  : (15-80) HBr : (0-60) оксалатної кислоти (рис. 4.8, *область I*) формується блискуча поверхня з ямками, а в сумішах складів (70-90)  $\text{HNO}_3$  : (10-30) HBr : (0-15)  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  (рис. 4.8, *область II*) на поверхні утворюється наліт сірого кольору.

Кінетичні залежності  $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$  та  $\ln v - 1000/T$  зразків GaSb досліджені для двох розчинів складів (об.%) 42,5  $\text{HNO}_3$  + 42,5 HBr + 15  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  (*розчин 1*) та 28,75  $\text{HNO}_3$  + 18,75 HBr + 52,5  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  (*розчин 2*) (рис. 4.9, а, б). З рис. 4.9, а видно, що процес розчинення контролюється кінетичними стадіями, оскільки відповідні прямі майже паралельні осі абсцис. Значення уявної енергії активації, розрахованої з температурної залежності становлять відповідно 8,0 та 13,7 кДж/моль. Такі результати вказують на те, що або розчинення контролюється дифузійними стадіями, або при зростанні температури поверхня зразків розчиняється повільніше в результаті пасиваційних процесів.

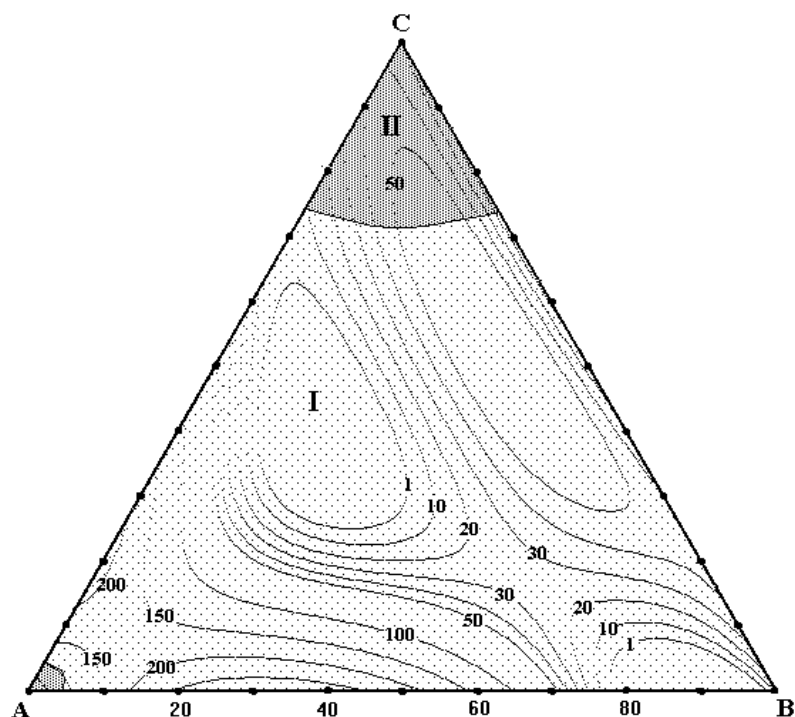


Рис. 4.8. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaSb (а) ( $T = 293 \text{ K}$ ,  $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ ) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –оксалатна кислота та області селективних (I) і неполіруючих (II) розчинів при об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  у вершинах А, В і С відповідно: А – 10 : 90 : 0; В – 20 : 20 : 60 та С – 90 : 10 : 0.

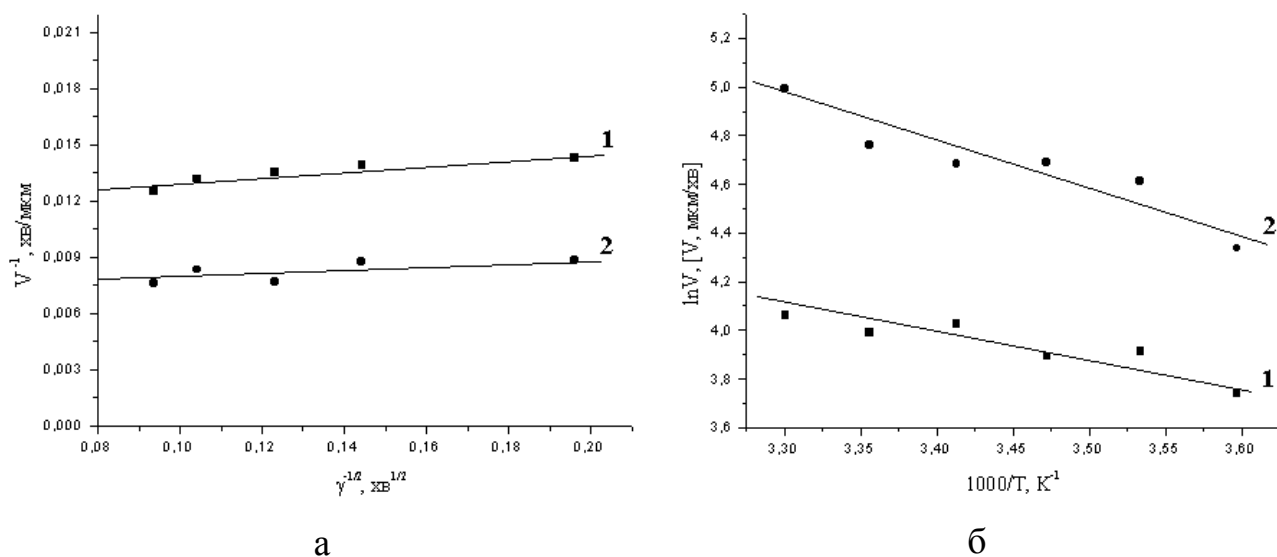


Рис 4.9. Залежність швидкості розчинення GaSb від швидкості перемішування ( $T = 293 \text{ K}$ ) (а) та температури ( $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ ) (б) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –оксалатна кислота при об'ємних співвідношеннях  $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  відповідно 42,5 : 42,5 : 15 (1) та 28,75 : 18,75 : 52,5 (2).

#### 4.1.5. Хімічне травлення GaSb в водних розчинах

##### $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –тартратна кислота

Залежність швидкості розчинення монокристалічного GaSb від складу травильних композицій  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –тартратна кислота показана на рис. 4.10. Закономірність зміни швидкості розчинення галій стибіду подібна до тієї, що має місце в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –оксалатна кислота, проте тартратна кислота не так сильно сповільнює швидкість травлення. Значення швидкості розчинення при цьому коливаються від 1 мкм/хв в розчині складу (об. %) 42,5  $\text{HNO}_3$  + 42,5  $\text{HBr}$  + 15  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  до 200 мкм/хв в сумішах із співвідношенням (12,5-15)  $\text{HNO}_3$  : (55-72,5)  $\text{HBr}$  : (15-30)  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ . Найменші значення швидкості розчинення зразків спостерігаються в травниках, в яких мольне співвідношення  $\text{HNO}_3$  :  $\text{HBr}$

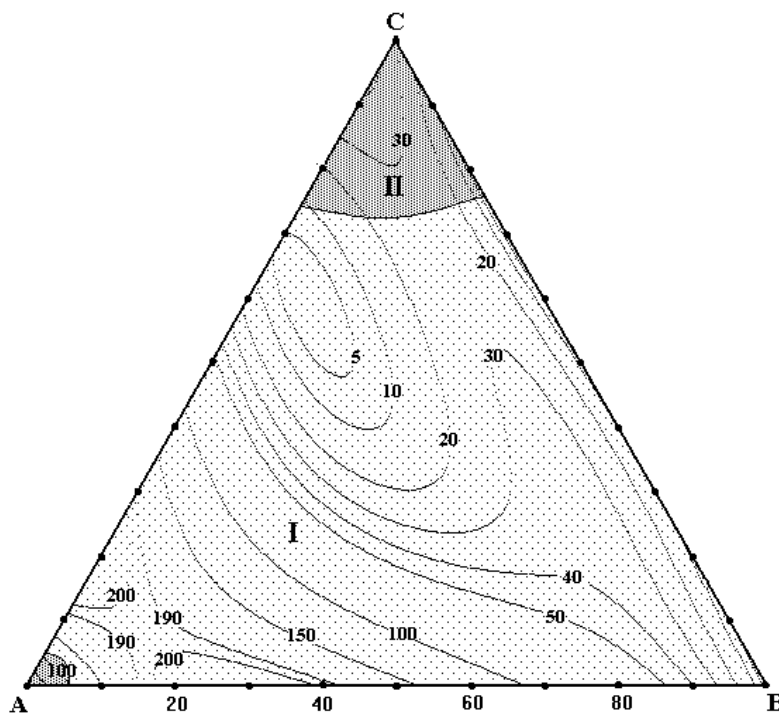


Рис. 4.10. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaSb ( $T = 293 \text{ K}$ ,  $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ ) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –тартратна кислота та області селективних (I) і неполіруючих (II) розчинів при об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3$  :  $\text{HBr}$  :  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  у вершинах **А**, **В** і **С** відповідно: **А** – 10 : 90 : 0; **В** – 20 : 20 : 60 та **С** – 90 : 10 : 0.

становить 1 : 0,5. При цьому із підвищенням вмісту тартратної кислоти від 15 до 60 об. % швидкість травлення зростає від 1 до 30 мкм/хв.

Як і оксалатна, тартратна кислота є добрим розчинником для продуктів окиснення досліджуваного напівпровідникового матеріалу. Після обробки GaSb в травниках із вмістом (об. %) (20-72)  $\text{HNO}_3$  + (15-80)  $\text{HBr}$  + (0-60) тартратної кислоти (рис. 4.10, область I) поверхня стає блискучою з ямками. В розчинах з об'ємним співвідношенням (70-90)  $\text{HNO}_3$  : (10-30)  $\text{HBr}$  : (0-15) тартратної кислоти (рис. 4.10, область II) на поверхні пластин утворюється наліт сірого кольору.

Вплив перемішування та температури розчинів на швидкість розчинення зразків GaSb у травниках двох складів (об. %) 42,5  $\text{HNO}_3$  + 42,5  $\text{HBr}$  + 15  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  (розчин 1) та 18,75  $\text{HNO}_3$  + 28,75  $\text{HBr}$  + 52,50  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  (розчин 2), зображені на рис. 4.11. Відповідні прямі  $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$  паралельні осі абсцис, тобто швидкість розчинення зразків не залежить від швидкості обертання диску, а процес розчинення в цих сумішах контролюється кінетичними стадіями. З

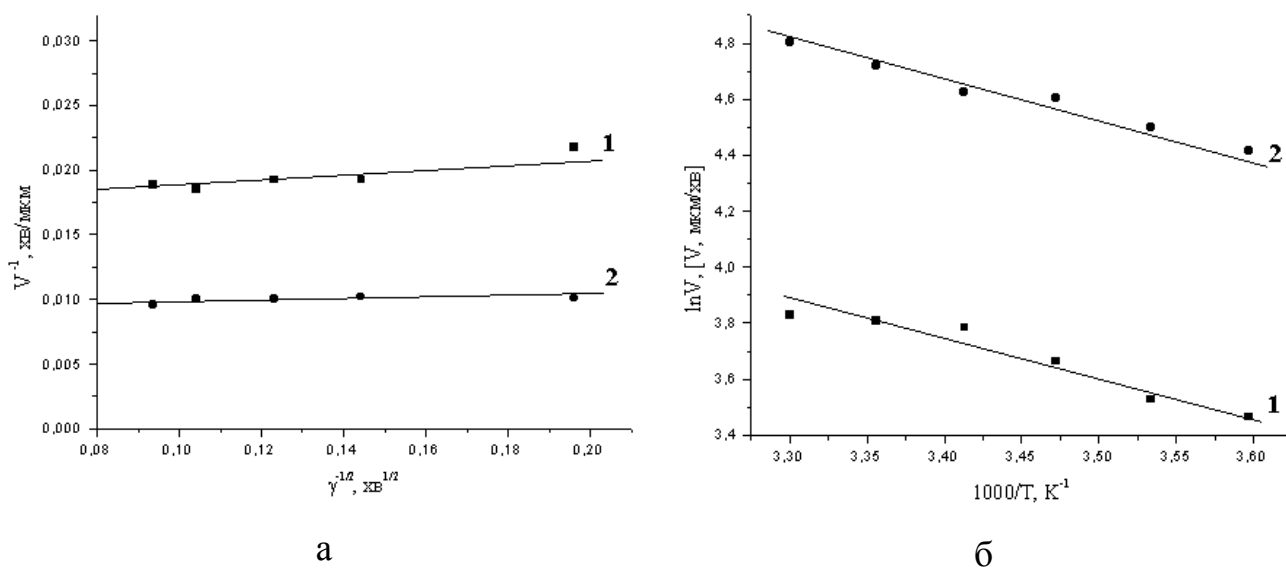


Рис 4.11. Залежність швидкості розчинення GaSb від швидкості перемішування ( $T = 293 \text{ K}$ ) (а) та температури ( $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ ) (б) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –тартратна кислота при об'ємних співвідношеннях  $\text{HNO}_3$  :  $\text{HBr}$  :  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  кислота відповідно 42,5 : 42,5 : 15 (1) та 18,75 : 28,75 : 52,5 (2).

температурної залежності розраховано  $E_a$  процесів розчинення, значення якої складають відповідно 11,2 та 8,4 кДж/моль. Такі результати свідчать про гальмування процесу розчинення дифузійними стадіями або пасивацією поверхні зразків при зростанні температури.

#### 4.1.6. Взаємодія GaSb з водними розчинами $\text{HNO}_3$ –HBr–цитратна кислота

Концентраційна залежність швидкості травлення зразків GaSb в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ –HBr–цитратна кислота представлена на рис. 4.12. Отримана діаграма подібна на концентраційну залежність для водних розчинів  $\text{HNO}_3$ –HBr–осалатна та  $\text{HNO}_3$ –HBr–тарtratна кислота. Швидкість розчинення галій стибіду в залежності від складу травильної композиції має значення від 0,5 мкм/хв в розчинах, збагачених на цитратну кислоту, до 250 мкм/хв в розчині складу (об. %) 15  $\text{HNO}_3$  + 55 HBr + 30 цитратної кислоти. Найбільші значення швидкості розчинення зразків GaSb характерні для сумішей, в яких вміст бромідної кислоти складає 50-90 об. %, а мольне співвідношення  $\text{HNO}_3$  : HBr близьке до 1 : 3.

Після обробки зразків галій стибіду в травниках  $\text{HNO}_3$ –HBr–цитратна кислота із вмістом (об. %) (20-72)  $\text{HNO}_3$  : (15-80) HBr : (0-60)  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (рис. 4.12, область I) поверхня стає блискучою з ямками травлення. Такі широкі межі складів травників вказують на те, що цитратна кислота є добрим розчинником для продуктів окиснення напівпровідникових матеріалів. Характер розчинення пластин GaSb в сумішах з інтервалу концентрацій (об. %) (70-20)  $\text{HNO}_3$  : (10-30) HBr : (0-15)  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  відрізняється від попереднього: на поверхні утворюється наліт сірого кольору [155].

Залежності  $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$  та  $\ln v - 1000/T$  монокристалів GaSb досліджені для двох розчинів складів (об. %) 52,5  $\text{HNO}_3$  + 32,5 HBr + 15  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (розчин 1) та 25  $\text{HNO}_3$  + 45 HBr + 30  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (розчин 2) (рис. 4.13, а, б). Видно, що швидкість розчинення досліджуваного матеріалу в сумішах, збагачених на нітратну кислоту (розчин 1), більше залежить від швидкості обертання диску, ніж в травниках,

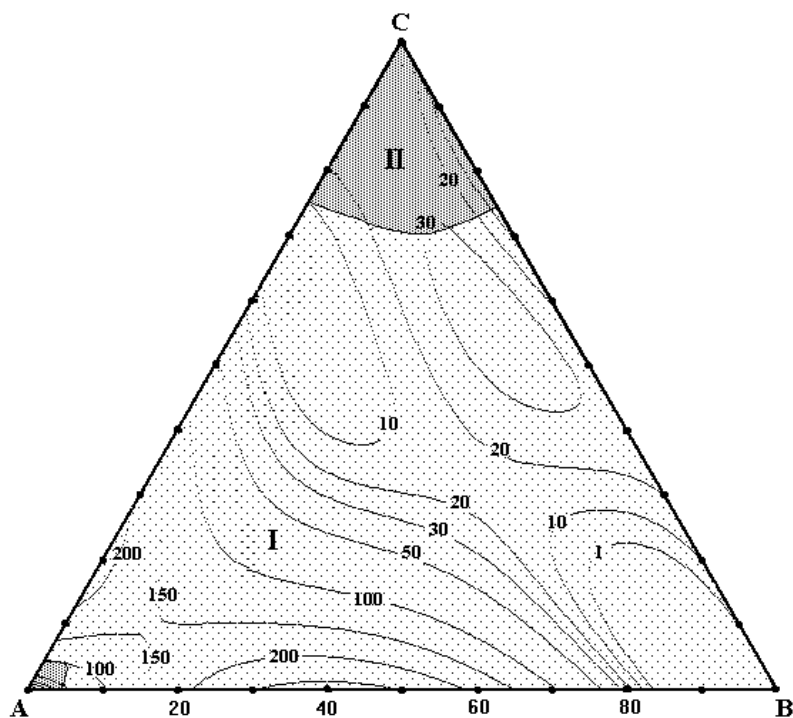


Рис. 4.12. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaSb ( $T = 293$  К,  $\gamma = 110$  хв<sup>-1</sup>) в водних розчинах HNO<sub>3</sub>–HBr–цитратна кислота та області селективних (I) і неполіруючих (II) розчинів при об'ємному співвідношенні HNO<sub>3</sub> : HBr : C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> у вершинах **A**, **B** і **C** відповідно: **A** – 10 : 90 : 0; **B** – 20 : 20 : 60 та **C** – 90 : 10 : 0.

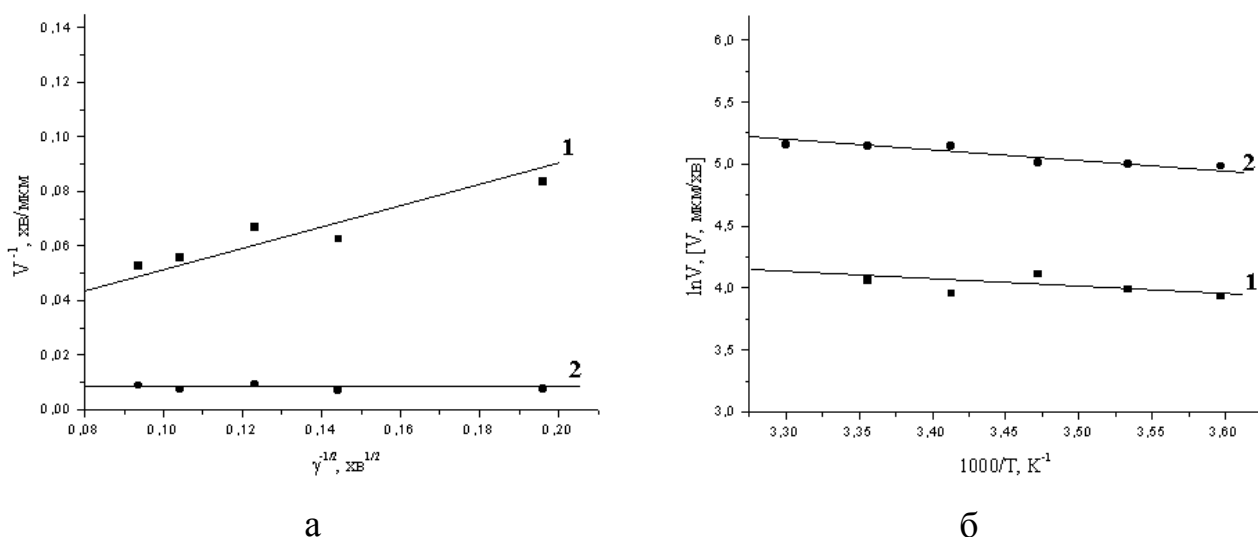


Рис 4.13. Залежність швидкості розчинення GaSb від швидкості перемішування ( $T = 293$  К) (а) та температури ( $\gamma = 110$  хв<sup>-1</sup>) (б) в водних розчинах HNO<sub>3</sub>–HBr–цитратна кислота при об'ємних співвідношеннях HNO<sub>3</sub> : HBr : C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> відповідно 52,5 : 32,5 : 15 (1) та 25 : 45 : 30 (2).



збагачених на бромідну кислоту (*розчин 2*). В першому випадку така залежність вказує на змішаний механізм лімітування швидкості травлення, а в другому – на вирішальний вплив кінетичних стадій процесу розчинення.

Уявні енергії активації, розраховані з графіку  $\ln v - 1000/T$ , мають значення відповідно 3,1 та 5,8 кДж/моль, що свідчить про дифузійний механізм лімітування процесів розчинення GaSb у вказаних травильних композиціях.

#### 4.1.7. Хімічне травлення GaSb в водних розчинах

##### **HNO<sub>3</sub>–HBr–лактатна кислота**

Графік залежності швидкості травлення зразків GaSb від вмісту компонентів в водних розчинах HNO<sub>3</sub>–HBr–лактатна кислота представлено на рис. 4.14. Видно, що значення швидкості розчинення галій стибіду змінюються від 0,2 до 200 мкм/хв. Максимальні швидкості, як і в попередніх системах, характерні для розчинів, в яких вміст органічної кислоти мінімальний. В сумішах складів (об. %) (15-35) HNO<sub>3</sub> : (35-55) HBr : (30-45) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> досліджуваний напівпровідниковий матеріал має найменшу швидкість травлення – 0,2-5 мкм/хв.

Поліруючі властивості по відношенню до GaSb досліджувані травники проявляють в області складів (об. %) (18-40) HNO<sub>3</sub> : (16-25) HBr : (40-60) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (рис. 4.14, *область I*), швидкість полірування при цьому становить 5-20 мкм/хв. Після обробки зразків в розчинах, що мають склад (об. %) (12-65) HNO<sub>3</sub> : (35-80) HBr : (0-30) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (рис. 4.14, *область II*), поверхня має блиск та ямки травлення, а при травленні сумішами (об. %) (55-90) HNO<sub>3</sub> : (10-30) HBr : (0-30) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (рис. 4.14, *область III*) вона покривається плівками сірого кольору.

Кінетичні закономірності процесу розчинення зразків, а саме залежності  $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$  та  $\ln v - 1000/T$ , вивчено для двох розчинів складів (об. %) 28,75 HNO<sub>3</sub> + 18,75 HBr + 52,5 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (*розчин 1*) та 42,5 HNO<sub>3</sub> + 42,5 HBr + 15C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (*розчин 2*) (рис. 4.15, а, б). Із першої залежності видно, що процес розчинення GaSb лімітується кінетичними обмеженнями, оскільки відповідні прямі майже паралельні до осі абсцис. Уявні енергії активації, розраховані з графіку

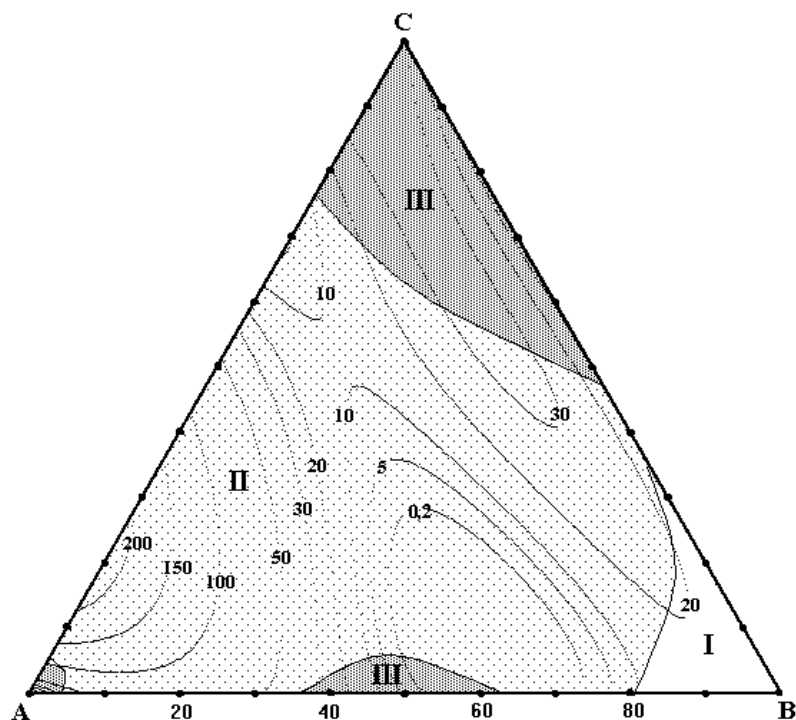
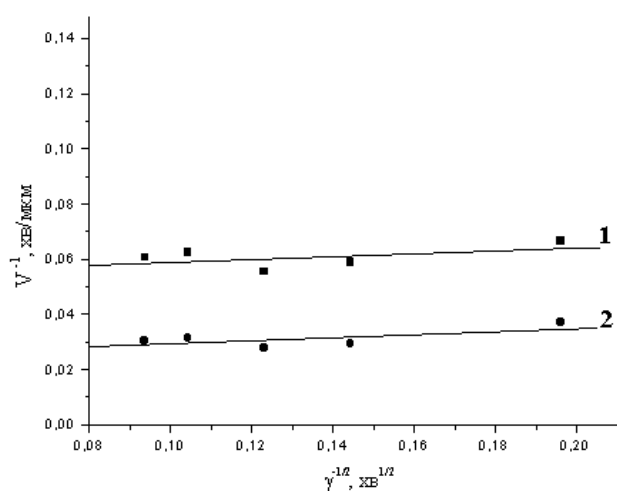
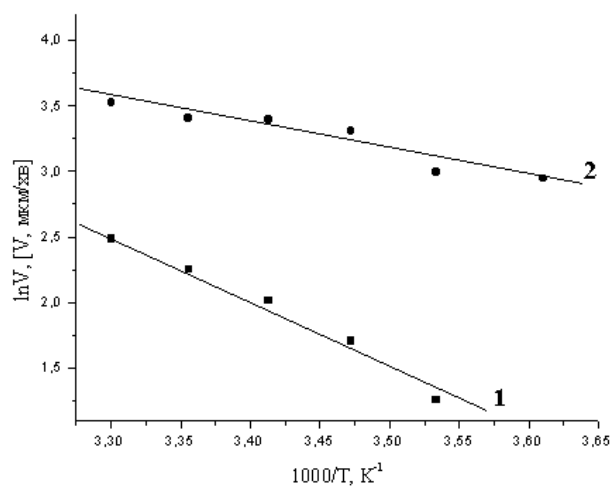


Рис. 4.14. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaSb ( $T = 293$  К,  $\gamma = 110$  хв $^{-1}$ ) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ –HBr–лактатна кислота та області поліруючих (I), селективних (II) і неполіруючих (III) розчинів при об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  у вершинах **A**, **B** і **C** відповідно: **A** – 10 : 90 : 0; **B** – 20 : 20 : 60 та **C** – 90 : 10 : 0.



а



б

Рис 4.15. Залежність швидкості розчинення GaSb від швидкості перемішування ( $T = 293$  К) (а) та температури ( $\gamma = 110$  хв $^{-1}$ ) (б) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ –HBr–лактатна кислота при об'ємних співвідношеннях  $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  відповідно 28,75 : 18,75 : 52,5 (1) та 42,5 : 42,5 : 15 (2).

залежностей  $\ln v - 1000/T$ , мають значення відповідно 43,0 та 17,8 кДж/моль. Такі результати говорять про те, що розчинення зразків GaSb в розчинах системи  $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –лактатна кислота відбувається з дифузійним лімітуванням процесів, але значну роль при розчиненні в поліруючих травниках відіграють і кінетичні стадії.

## 4.2. Взаємодія GaAs з водними розчинами $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ та $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –органічна кислота

### 4.2.1. Хімічне травлення галій арсеніду в водних розчинах $\text{HNO}_3\text{--HBr}$

Залежність швидкості розчинення GaAs від вмісту нітратної кислоти в водних розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ , яка досліджувалась при температурі 293 К та швидкості обертання диску  $110 \text{ хв}^{-1}$  для розчинів з інтервалу концентрацій 10-100 об. %  $\text{HNO}_3$ , представлена на рис. 4.16. Збільшення в суміші вмісту  $\text{HNO}_3$  від 10 до 30 об. % призводить до зростання швидкості розчинення зразків від 2 до 190 мкм/хв. При 50 об. %  $\text{HNO}_3$  швидкість розчинення становить 25 мкм/хв, збільшується до 127 мкм/хв із підвищенням вмісту нітратної кислоти до 90 об.% та різко зменшується до 0 мкм/хв при збільшенні концентрації  $\text{HNO}_3$  до 100%. Така зміна пов'язана із зростанням концентрації  $\text{HNO}_3$  в суміші, яка виконує роль окисника, та пасивацією поверхні напівпровідника у концентрованому розчині нітратної кислоти. Максимальні швидкості розчинення відповідають розчинам із мольними співвідношеннями  $\text{HNO}_3 : \text{HBr} = 1 : 1,3\text{--}3$ . Очевидно, при такому співвідношенні компонентів виділяється найбільша кількість бромиду.

Після обробки розчинами з двох інтервалів концентрацій, що містять (об. %) (20-35)  $\text{HNO}_3$  та (80-75)  $\text{HBr}$ , зразки галій арсеніду мають якісно поліровану поверхню, а швидкість розчинення характеризується максимальними значеннями. В розчинах із вмістом (70-90) та (10-20) об.% нітратної кислоти поверхня стає матовою, при вмісті 50 об.%  $\text{HNO}_3$  вона хоч і має блиск, але на ній утворюються ямки травлення.

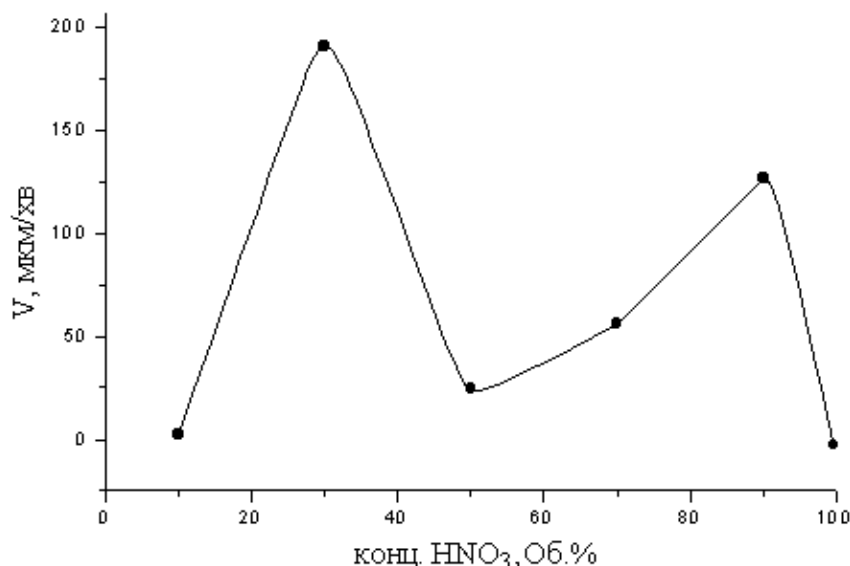


Рис 4.16. Концентраційна залежність швидкості розчинення GaAs (мкм/хв,  $T = 293$  К,  $\gamma = 110$  хв $^{-1}$ ) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ –HBr.

#### 4.2.2. Взаємодія GaAs з розчинами $\text{HNO}_3$ –HBr– $\text{H}_2\text{O}$

Закономірності хімічного розчинення зразків GaAs від складу травильних композицій у водних розчинах  $\text{HNO}_3$ –HBr–розчинник (вода, тартратна, оксалатна, ацетатна, лактатна та цитратна кислота) досліджувались у сумішах, границі складів яких представляють собою трикутник (рис. 4.17) із співвідношенням  $\text{HNO}_3$  : HBr : розчинник у вершинах **А**, **В** і **С** відповідно (об. %) **А** – 10 : 90 : 0, **В** – 20 : 20 : 60 та **С** – 90 : 10 : 0. Дослідження проводились при температурі 293 К та швидкості обертання диску 110 хв $^{-1}$ .

Поверхня однакових швидкостей травлення (діаграма Гіббса) GaAs в розчинах  $\text{HNO}_3$ –HBr– $\text{H}_2\text{O}$  різних складів представлена на рис. 4.18. Видно, що швидкості розчинення галій арсеніду в сумішах досліджуваної системи мають значення від 1 до 480 мкм/хв. Травильні суміші, в яких процес розчинення GaAs відбувається з найбільшою швидкістю (200-480 мкм/хв), обмежені складами (об. %) (12-17)  $\text{HNO}_3$  : (35-75) HBr та (0-15)  $\text{H}_2\text{O}$ , а мольне співвідношення компонентів HBr/ $\text{HNO}_3$  в них становить 1,2-3:1. Розчини з мінімальними

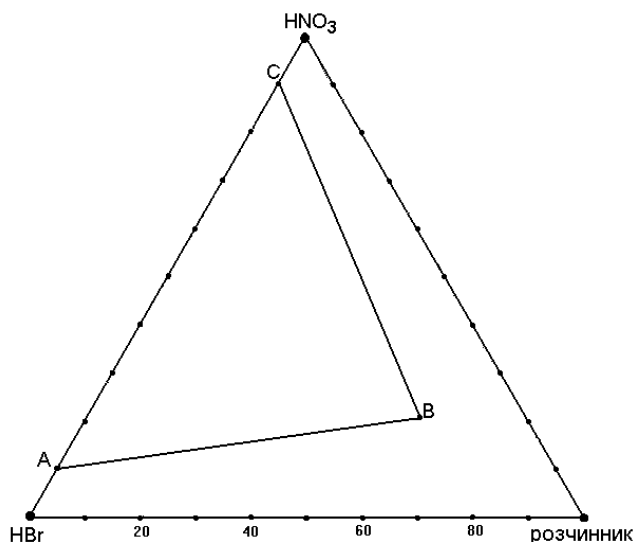


Рис. 4.17. Досліджувана область складів травильних композицій  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –розчинник ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) при об'ємному співвідношенні компонентів  $\text{HNO}_3$  :  $\text{HBr}$  : розчинник у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 10 : 90 : 0, **B** – 20 : 20 : 60 та **C** – 90 : 10 : 0.

швидкостями розчинення GaAs зміщені до центральної частини концентраційного трикутника.

У травильних композиціях  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ – $\text{H}_2\text{O}$ , що містять (об. %) (12-40)  $\text{HNO}_3$  : (50-80)  $\text{HBr}$  : (0-20)  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 4.18, а; *область I*), поверхня GaAs набуває полірованого вигляду, а швидкість знімання поверхневого шару при цьому досить велика і складає 100-480 мкм/хв. В розчинах, обмежених концентраційним інтервалом (об. %) (15-30)  $\text{HNO}_3$  : (52-55)  $\text{HBr}$  : (15-30)  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 4.18, а; *область II*), поверхня має блиск та нерівності типу „лимонная корка”. Після обробки травниками *області III*, що мають склад (об. %) (35-50)  $\text{HNO}_3$  : (35-50)  $\text{HBr}$  : (0-30)  $\text{H}_2\text{O}$  одержується блискуча поверхня GaAs з ямками травлення, в сумішах (об. %) (17-90)  $\text{HNO}_3$  : (10-40)  $\text{HBr}$  : (0-45)  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 3.18, *область IV*) вона покривається плівками сірого кольору.

Для двох розчинів складів (об. %) 46,25  $\text{HNO}_3$  + 16,25  $\text{HBr}$  + 37,5  $\text{H}_2\text{O}$  (*розчин 1*) та 42,5  $\text{HNO}_3$  + 42,5  $\text{HBr}$  + 15  $\text{H}_2\text{O}$  (*розчин 2*) досліджені кінетичні залежності  $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$  (рис. 4.19, а).

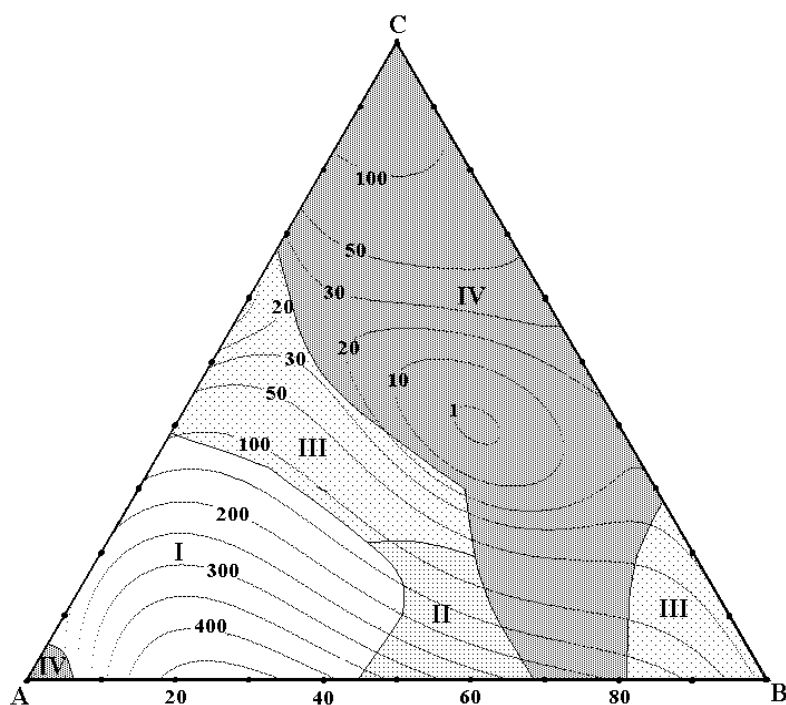


Рис. 4.18. Ізолінії однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaAs ( $T = 293$  К,  $\gamma = 110$  хв $^{-1}$ ) в розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ – $\text{H}_2\text{O}$  та області поліруючих (I), що формують поверхню типу „лимонная корка” (II), селективних (III) і неpolіруючих (IV) розчинів при об’ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{H}_2\text{O}$  у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 10 : 90 : 0, **B** – 20 : 20 : 60 та **C** – 90 : 10 : 0.

Як видно з рисунка, швидкість перемішування розчинів  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ – $\text{H}_2\text{O}$  не впливає на швидкість розчинення GaAs, оскільки відповідні прямі 1 та 2 цієї залежності паралельні до осі абсцис, що вказує на кінетичне лімітування процесу розчинення. Однак значення уявної енергії активації, визначені з залежності  $\ln v - 1000/T$  в травниках цих складів (рис. 4.19, б), мають значення відповідно 22 та 23 кДж/моль, що вказує на дифузійний механізм розчинення. Такі розбіжності в отриманих експериментальних результатах пояснюються гальмуванням процесу розчинення GaAs при зростанні температури за рахунок процесів пасивації [155].

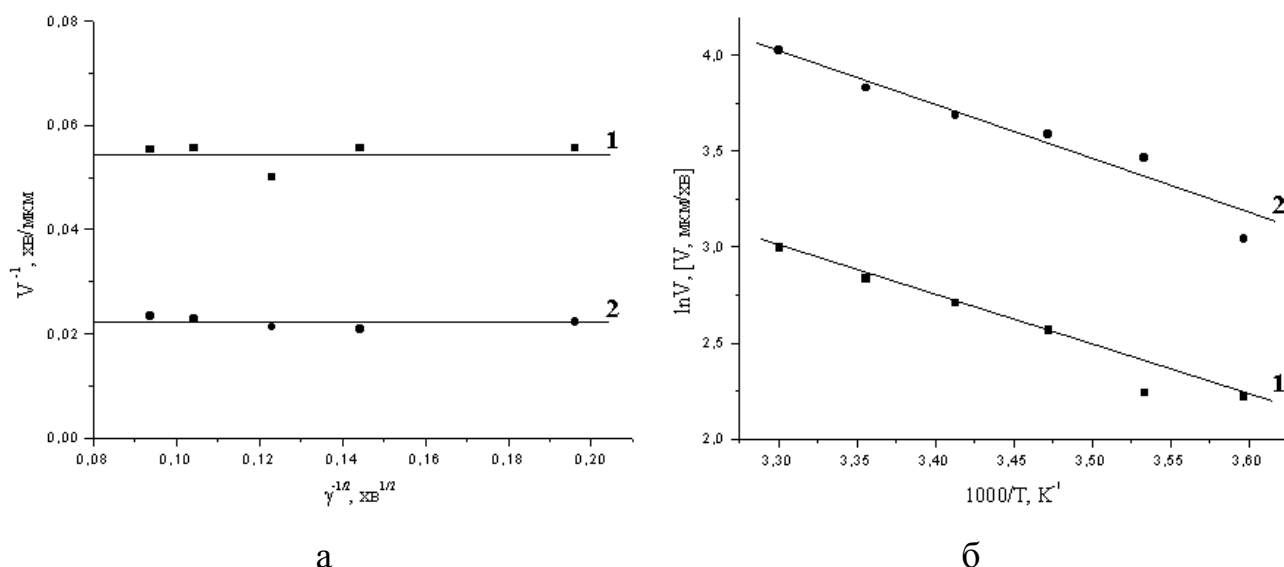


Рис 4.19. Залежність швидкості розчинення GaAs від швидкості перемішування ( $T = 293 \text{ K}$ ) (а) та температури ( $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ ) (б) в розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HBr--H}_2\text{O}$  при об'ємних співвідношеннях  $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{H}_2\text{O}$  відповідно: 46,25 : 16,25 : 37,5 (1) та 42,5 : 42,5 : 15 (2).

#### 4.2.3. Травлення GaAs в водних розчинах $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –тарtratна кислота

Концентраційна залежність швидкості травлення зразків GaAs в водних розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –тарtratна кислота представлена на рис. 4.20. Видно, що швидкість розчинення галій арсеніду в цих розчинах змінюється в широких межах – від 5 до 405  $\text{мкм}/\text{хв}$ . Як і в інших досліджених системах  $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –органічна кислота, максимальні значення швидкості травлення GaAs, а саме 200–405  $\text{мкм}/\text{хв}$ , досягаються в розчинах, збагачених на HBr (50–70 об. % HBr та до 30 об. % тарtratної кислоти). Із швидкостями розчинення від 5 до 50  $\text{мкм}/\text{хв}$  GaAs розчиняється в травильних композиціях з об'ємними співвідношеннями компонентів  $\text{HNO}_3 : \text{HBr} = 1 : 1$ , склади яких розміщені в центральній частині діаграми Гіббса.

Після обробки в розчинах з мольним співвідношенням компонентів  $\text{HBr}/\text{HNO}_3$  від 1 : 1 до 3 : 1 поверхня GaAs стає полірованою. Такі травники формуються в інтервалі концентрацій (об. %) (12–40)  $\text{HNO}_3$  : (18–80) HBr : (0–60)

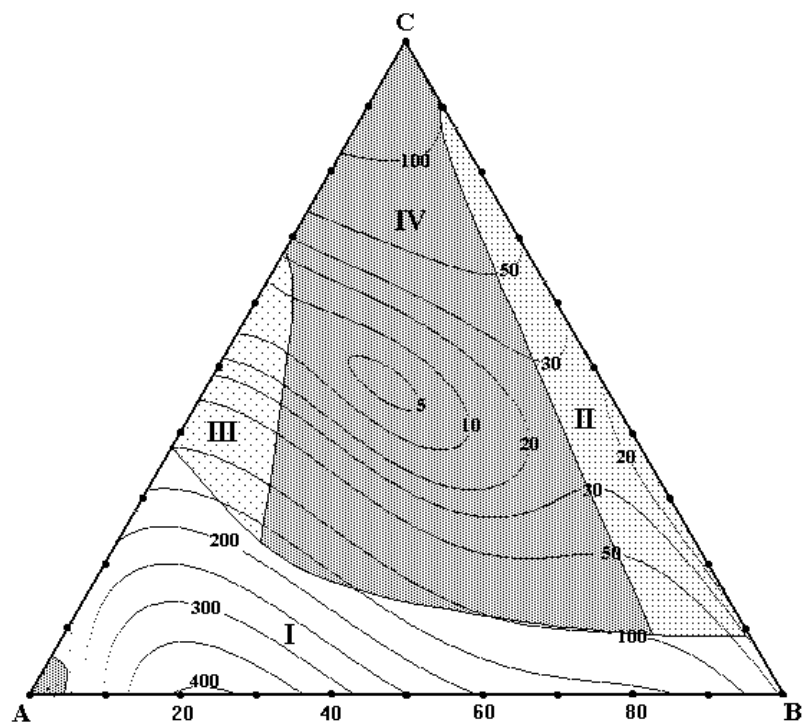


Рис. 4.20. Ізолінії однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaAs ( $T = 293\text{ K}$ ,  $\gamma = 110\text{ хв}^{-1}$ ) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –тарtratна кислота та області поліруючих (I), що формують блискучі, але нерівні поверхні (II), селективних (III) і неpolіруючих (IV) розчинів при об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 10 : 90 : 0, **B** – 20 : 20 : 60 та **C** – 90 : 10 : 0.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  (рис. 4.20, область I), а швидкість полірування GaAs становить 30-405 мкм/хв. Обробка пластин в травильних розчинах складів (об. %) (40-80)  $\text{HNO}_3$  : (12-18)  $\text{HBr}$  : (10-50)  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  дає можливість отримати блискучу, але нерівну поверхню (рис. 4.20, область II). У вузькій області травників (рис. 4.20, область III), що містять (об. %) (35-50)  $\text{HNO}_3$  : (35-50)  $\text{HBr}$  : (0-10)  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , на поверхні GaAs утворюються ямки травлення. В двох інтервалах розчинів, які містять (об. %) відповідно (30-90)  $\text{HNO}_3$  : (10-30)  $\text{HBr}$  : (0-30) тарtratної кислоти та (10-20)  $\text{HNO}_3$  : (80-90)  $\text{HBr}$  : (0-10) тарtratної кислоти (рис. 4.20, область IV), поверхня набуває темного кольору.

Для двох розчинів складів (об.%) 42,5  $\text{HNO}_3$  + 42,5  $\text{HBr}$  + 15  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  (розчин 1) та 18,75  $\text{HNO}_3$  + 28,75  $\text{HBr}$  + 52,5  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  (розчин 2), досліджені залежності  $v^{-1}$  –



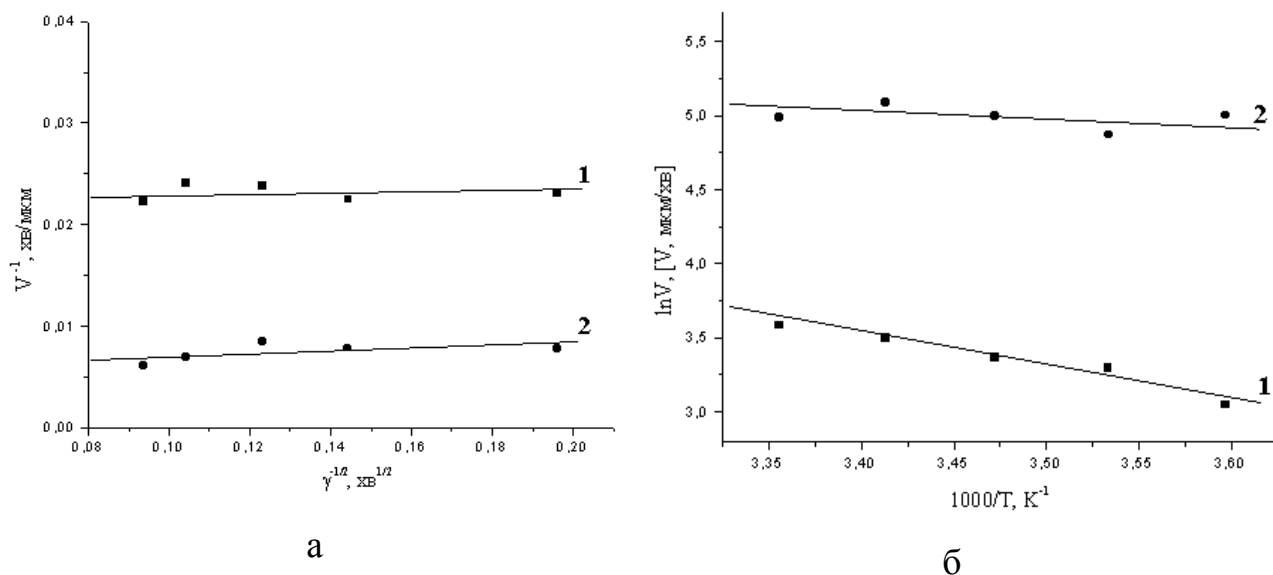


Рис 4.21. Залежність швидкості розчинення GaAs від швидкості перемішування ( $T = 293 \text{ K}$ ) (а) та температури ( $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ ) (б) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –тарtratна кислота при об'ємних співвідношеннях  $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  відповідно 42,5 : 42,5 : 15 (1) та 18,75 : 28,75 : 52,5 (2).

$\gamma^{-1/2}$  (рис. 4.21, а) та  $\ln v - 1000/T$  (рис. 4.21, б). Із першої залежності видно, що відповідні прямі 1 та 2 майже паралельні до осі абсцис, що вказує на незалежність швидкості розчинення зразків від швидкості обертання диску та лімітування процесу їх розчинення кінетичними стадіями.

З графіку залежностей  $\ln v - 1000/T$  розраховані уявні енергії активації, які мають значення відповідно 17,7 та 13,6 кДж/моль. Такі значення вказують на те, що розчинення зразків GaAs в досліджених розчинах відбувається з дифузійним лімітуванням процесу розчинення. Розбіжності в отриманих експериментальних результатах можна пояснити впливом пасиваційних процесів, що призводять до зменшення швидкості розчинення при зростанні температури.

#### 4.2.4. Взаємодія GaAs з водними розчинами $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –оксалатна кислота

Графік залежності швидкості розчинення зразків GaAs від складу травильної композиції  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –оксалатна кислота представлено на рис. 4.22. З найбільшою швидкістю (200–300  $\text{мкм}/\text{хв}$ ) зразки GaAs травляться в розчинах,

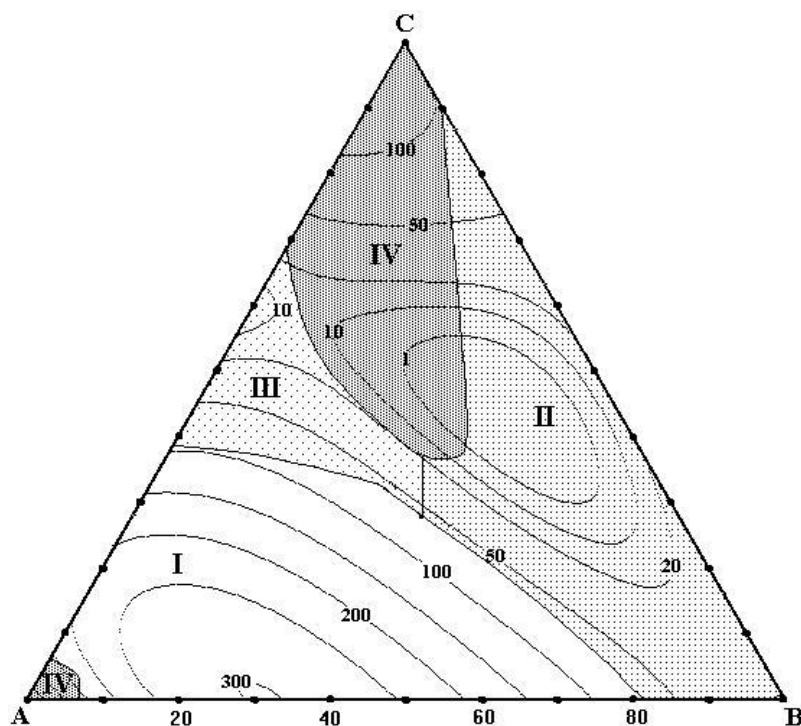


Рис. 4.22. Ізолінії однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaAs ( $T = 293\text{ K}$ ,  $\gamma = 110\text{ хв}^{-1}$ ) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ –HBr–оксалатна кислота та області поліруючих (I), що формують блискучі, але нерівні поверхні (II), селективних (III) і неполіруючих (IV) розчинів при об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 10 : 90 : 0, **B** – 20 : 20 : 60 та **C** – 90 : 10 : 0.

збагачених на HBr (містять 50-70 об. % бромідної та до 30 об.% оксалатної кислоти). З найменшими швидкостями розчинення (від 1 до 30 мкм/хв) GaAs розчиняється в травильних композиціях з об'ємними співвідношеннями компонентів  $\text{HNO}_3 : \text{HBr} = 1 : 1$ .

На діаграмі Гіббса показана область поліруючих сумішей (рис. 4.22, *область I*), що обмежена концентраційним інтервалом (об. %) (12-40)  $\text{HNO}_3$  : (35-80) HBr : (0-45)  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , а мольні співвідношення HBr/ $\text{HNO}_3$  при цьому змінюються від 1 : 1 до 3 : 1 (швидкість розчинення GaAs при поліруванні становить 70-300 мкм/хв). Після обробки галій арсеніду в травниках складів (об. %) (20-75)  $\text{HNO}_3$  : (12-25) HBr : (10-60)  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  (рис. 4.22, *область II*) поверхня стає блискучою, але нерівною. В сумішах, що містять (об. %) (35-50)  $\text{HNO}_3$  : (35-50) HBr : (0-20)

$C_2H_6O_6$  (рис. 4.22, *область III*), на поверхні GaAs утворюються ямки травлення. В двох інтервалах розчинів, які мають склади (об. %) (50-90)  $HNO_3$  : (10-35)  $HBr$  : (0-15)  $C_2H_2O_4$  та (10-20)  $HNO_3$  : (80-90)  $HBr$  : (0-10)  $C_2H_2O_4$  (рис. 4.22, *область IV*) поверхня покривається сірою плівкою.

Для двох розчинів складів (об. %) 42,5  $HNO_3$  + 42,5  $HBr$  + 15  $C_2H_2O_4$  (*розчин 1*) та 28,75  $HNO_3$  + 18,75  $HBr$  + 52,5  $C_2H_2O_4$  (*розчин 2*) досліджено кінетичні закономірності процесу розчинення. Відповідні графіки залежності швидкості розчинення від швидкості обертання диску та температури представлено на рис. 4.23, а, б. Із першої залежності видно, що лінії 1 та 2 перетинається з віссю ординат під кутом, тобто на процес розчинення в водних розчинах  $HNO_3$ – $HBr$ –оксалатна кислота впливають як кінетичні, так і дифузійні стадії (змішана кінетика).

Уявні енергії активації, розраховані з графіку залежностей швидкостей розчинення від температури, мають значення відповідно 8,9 та 15,4 кДж/моль,

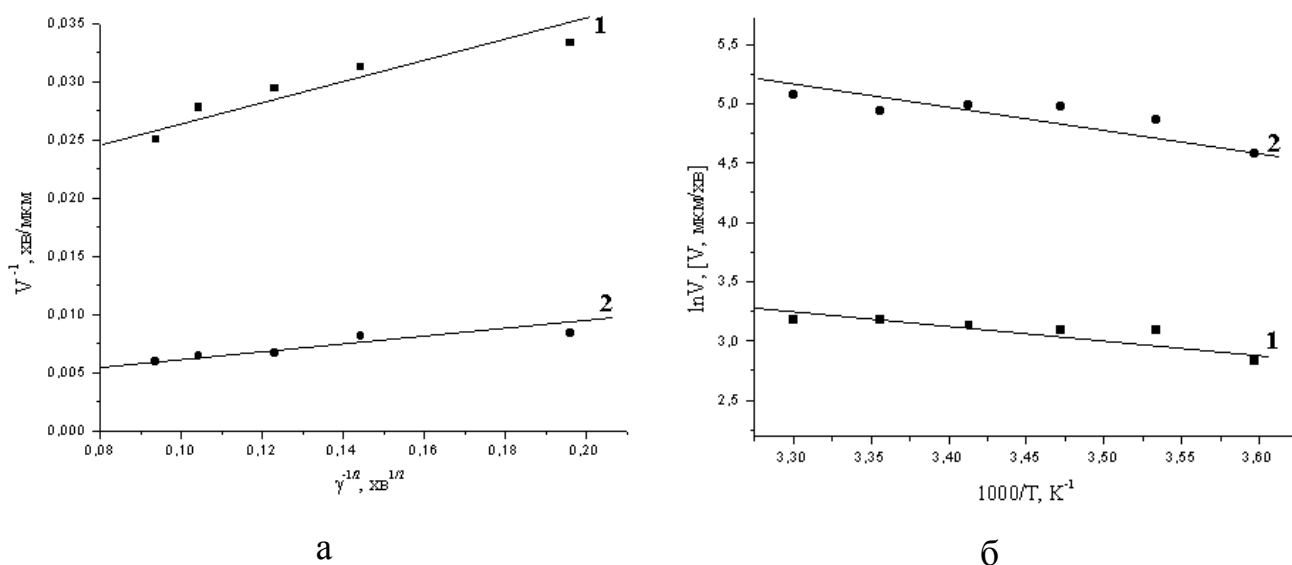


Рис 4.23. Залежність швидкості розчинення GaAs від швидкості обертання диску ( $T = 293$  K) (а) та температури ( $\gamma = 110$   $h^{-1}$ ) (б) в водних розчинах  $HNO_3$ – $HBr$ –оксалатна кислота при об'ємних співвідношеннях  $HNO_3$  :  $HBr$  :  $C_2H_2O_4$  відповідно 42,5 : 42,5 : 15 (1) та 28,75 : 18,75 : 52,5 (2).

що свідчить про лімітуванням розчинення монокристалічного GaAs в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ –HBr–оксалатна кислота змішаним механізмом, в якому значну роль відіграють дифузійні стадії.

#### 4.2.5. Взаємодія GaAs з водними розчинами $\text{HNO}_3$ –HBr–ацетатна кислота

Залежність швидкості розчинення зразків GaAs від об'ємного співвідношення компонентів в травильних композиціях системи  $\text{HNO}_3$ –HBr–ацетатна кислота представлена на рис. 4.24. Видно, що її значення змінюються від 5 мкм/хв (в сумішах при об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HBr} = 1 : 1$  з вмістом ацетатної кислоти 5-10 об. %, ) до 200 мкм/хв (в розчинах з об'ємним співвідношеннями  $\text{HNO}_3 : \text{HBr} = 3 : 7$  і вмістом ацетатної кислоти 0-10 об. %). Мінімальні значення швидкості розчинення спостерігаються в центральній частині діаграми Гіббса, в травниках, де мольне співвідношення компонентів  $\text{HNO}_3 : \text{HBr}$  приблизно становить 1 : (0,3-0,5).

Поліруючі властивості по відношенню до GaAs мають травники (об. %) (10-60)  $\text{HNO}_3$  : (15-70) HBr : (0-60)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (рис. 4.24, *область I*), а швидкість полірування становить 4-200 мкм/хв. В травниках з концентраційного інтервалу (об. %) (35-50)  $\text{HNO}_3$  : (35-50) HBr : (0-15)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (рис. 4.24, *область II*) на поверхні GaAs утворюються ямки травлення. В двох областях зі складами розчинів (об. %) (30-90)  $\text{HNO}_3$  : (10-55) HBr : (0-30)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  та (10-20)  $\text{HNO}_3$  : (80-90) HBr : (0-10)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (рис. 4.24, *область III*) поверхня покривається плівкою темно-сірого кольору.

На рис. 4.25, а представлені залежності  $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$  GaAs у двох розчинах складів (об. %) 37,5  $\text{HNO}_3$  + 17,5 HBr + 45  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (*розчин 1*) та 15  $\text{HNO}_3$  + 55 HBr + 30  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (*розчин 2*). Видно, що ці залежності паралельні до осі абсцис, що свідчить про незалежність швидкості розчинення галій арсеніду від перемішування розчинів, тобто про кінетичне лімітування процесу розчинення. Значення уявної енергії активації, визначені з температурної залежності швидкості розчинення в травниках цих складів (рис. 4.25, б), складають

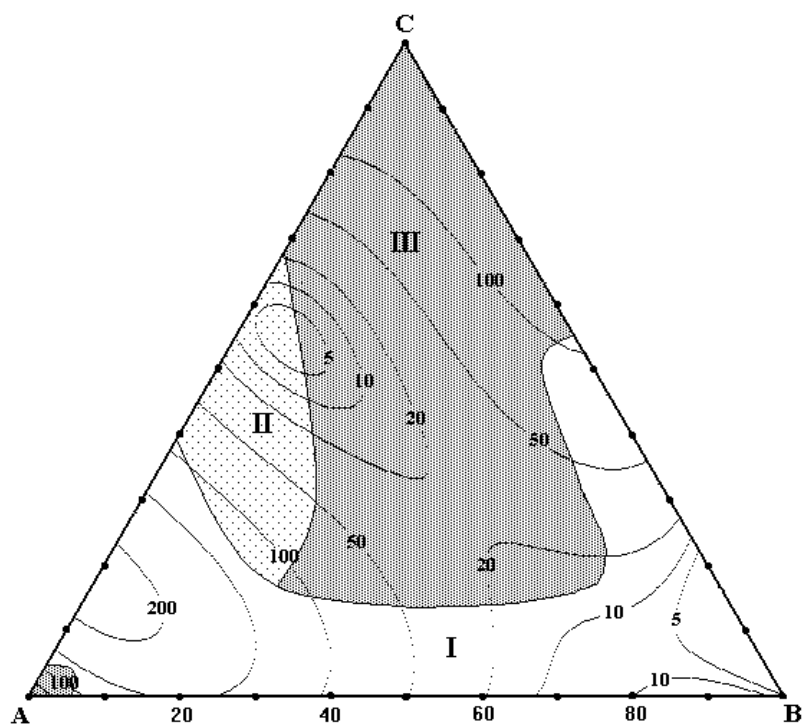
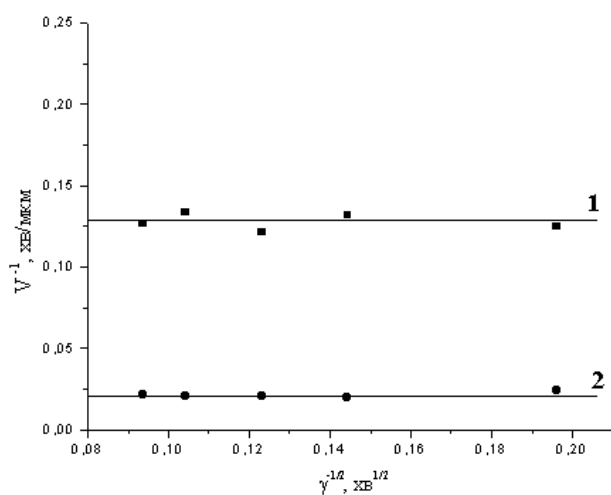
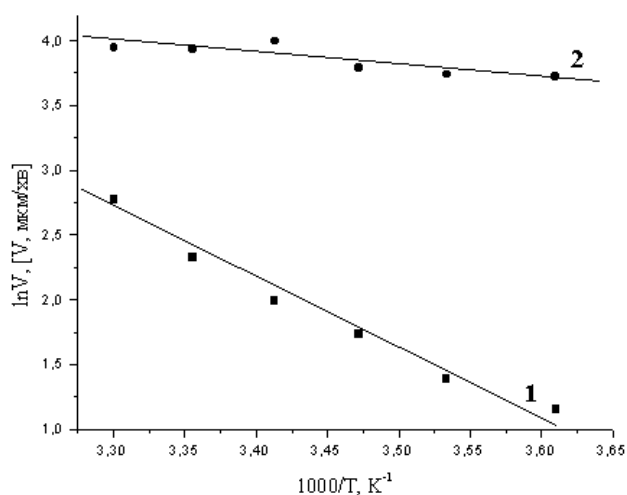


Рис. 4.24. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaAs ( $T = 293$  К,  $\gamma = 110$  хв $^{-1}$ ) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ –HBr–ацетатна кислота та області поліруючих (I), селективних (II) і неpoliруючих (III) розчинів при об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3$  : HBr :  $\text{CH}_3\text{COOH}$  у вершинах А, В, С відповідно: А – 10 : 90 : 0, В – 20 : 20 : 60 та С – 90 : 10 : 0.



а



б

Рис 4.25. Залежність швидкості розчинення GaAs від швидкості перемішування ( $T = 293$  К) (а) та температури ( $\gamma = 110$  хв $^{-1}$ ) (б) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ –HBr–ацетатна кислота при об'ємних співвідношеннях  $\text{HNO}_3$  : HBr :  $\text{CH}_3\text{COOH}$  відповідно 37,5 : 17,5 : 45 (1) та 15 : 55 : 30 (2).

відповідно 43,0 та 6,8 кДж/моль, що вказує на контролювання розчинення у першому розчині кінетичними, а в другому – дифузійними стадіями. Розбіжності в отриманих експериментальних результатах для другого розчину пояснюються вірогідним впливом пасиваційних процесів, що призводять до зменшення швидкості розчинення при зростанні температури.

#### 4.2.6. Хімічне розчинення GaAs в водних розчинах $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –лактатна кислота

Діаграма „склад травника – швидкість травлення” зразків галій арсеніду (мкм/хв) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –лактатна кислота представлена на рис. 4.26. Швидкість травлення досліджуваного матеріалу коливається від 10 мкм/хв в травниках з об’ємним співвідношенням  $\text{HNO}_3 : \text{HBr} = 1 : 1$  до 240 мкм/хв в розчині складу (об. %) 12,5  $\text{HNO}_3 + 72,5 \text{HBr} + 15 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ . В сумішах, які містять приблизно 70 об.% бромідної кислоти, зразки GaAs розчиняються з максимальною швидкістю. По мірі збільшення вмісту лактатної кислоти в складі травника відбувається зменшення швидкості травлення пластин до 20 мкм/хв.

Суміші поліруючих для GaAs травильних композицій, обмежених складами (об. %) (12-55)  $\text{HNO}_3 : (32-73) \text{HBr} : (0-45) \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ , показані на рис. 4.26 (область I). Швидкість полірування зразків в таких травниках становить 10-240 мкм/хв. Після обробки в розчинах складів (об. %) (20-70)  $\text{HNO}_3 : (12-50) \text{HBr} : (0-60) \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  (рис. 4.26, область II) поверхня галій арсеніду має блиск, але на ній утворюються ямки травлення. В сумішах із складами розчинів (об. %) (70-90)  $\text{HNO}_3 : (10-30) \text{HBr} : (0-10) \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  та (10-20)  $\text{HNO}_3 : (80-90) \text{HBr} : (0-10) \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  (рис. 4.26, область III) поверхня покривається плівкою темно-сірого кольору.

Кінетичні закономірності процесу хімічного травлення GaAs вивчено для двох сумішей складів (об. %) 42,5  $\text{HNO}_3 + 42,5 \text{HBr} + 15\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  (розчин 1) та 28,75  $\text{HNO}_3 + 18,75 \text{HBr} + 52,5 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  (розчин 2). Відповідні графіки представлені на рис. 4.27, а. Видно, що розчинення GaAs в досліджуваних розчинах не залежить від швидкості перемішування, оскільки в обох випадках прямі залежності  $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$

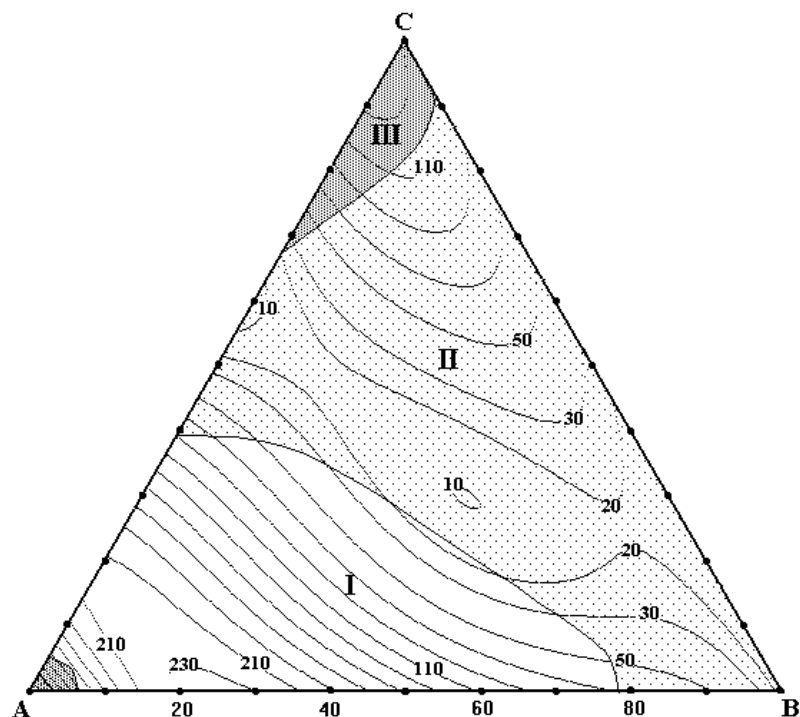
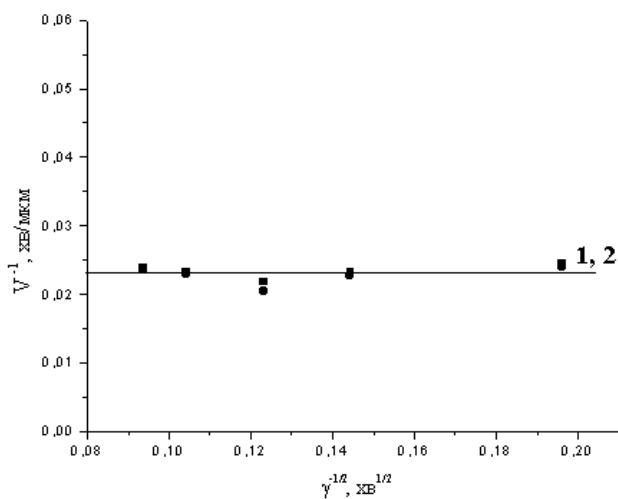
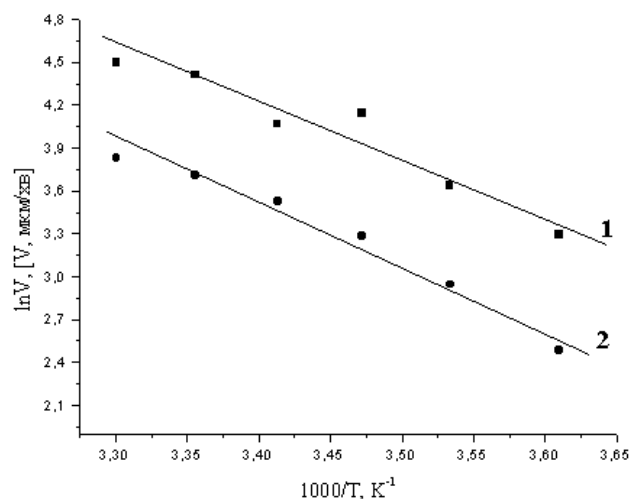


Рис. 4.26. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaAs ( $T=293$  К,  $\gamma=110$  хв<sup>-1</sup>) в водних розчинах HNO<sub>3</sub>-HBr-лактатна кислота та області поліруючих (I), с елективних (II) і неpolіруючих (III) розчинів при об'ємному співвідношенні HNO<sub>3</sub> : HBr : C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> у вершинах А, В, С відповідно: А – 10 : 90 : 0, В – 20 : 20 : 60 та С – 90 : 10 : 0.



а



б

Рис 4.27. Залежність швидкості розчинення GaAs від швидкості перемішування ( $T = 293$  К) (а) та температури ( $\gamma = 110$  хв<sup>-1</sup>) (б) в водних розчинах HNO<sub>3</sub>-HBr-лактатна кислота при об'ємних співвідношеннях HNO<sub>3</sub> : HBr : C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> відповідно 42,5 : 42,5 : 15 (1) та 28,75 : 18,75 : 52,5 (2).

паралельні до осі абсцис, отже процес контролюється кінетичними стадіями. З результатів вивчення залежностей  $\ln v - 1000/T$  GaAs в цих же розчинах (рис. 4.27, б) розраховано значення уявних енергій активації ( $E_a$ ), які становлять відповідно 40,0 та 32,3 кДж/моль. Такі результати свідчать про лімітування процесу розчинення кінетичними стадіями. В травильних сумішах, збагачених на нітратну кислоту, кінетичні процеси мають більший вплив на загальний характер розчинення GaAs в цих розчинах.

#### 4.2.7. Травлення GaAs в водних розчинах $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –цитратна кислота

Діаграма „склад травника – швидкість травлення” GaAs (мкм/хв) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –цитратна кислота представлена на рис. 4.28. Видно, що швидкість травлення зразків змінюється в широкому інтервалі (від 10 до 420 мкм/хв). Максимальні значення швидкості розчинення спостерігаються в травильних композиціях, збагачених на  $\text{HBr}$ , а саме в сумішах, які містять (60-80) об. % бромідної кислоти та до 20 об.% цитратної кислоти. Суміші, в яких GaAs розчиняється з мінімальними швидкостями, розміщені в центральній частині діаграми при об’ємних співвідношеннях  $\text{HNO}_3 : \text{HBr} = 1 : 1$ .

Травильні композиції  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –цитратна кислота, що належать концентраційному інтервалу (об. %) (12-55)  $\text{HNO}_3$  : (30-80)  $\text{HBr}$  : (0-45)  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , формують поліровані поверхні GaAs (рис. 4.28, *область I*). Мольні співвідношення  $\text{HBr}/\text{HNO}_3$  при цьому змінюються від 1 : 1 до 3 : 1, а швидкість ХДП в цих поліруючих травниках становить 10-420 мкм/хв. Після обробки в розчинах складів (об. %) (20-60)  $\text{HNO}_3$  : (12-25)  $\text{HBr}$  : (20-60)  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (рис. 4.28, *область II*) поверхня галій арсеніду покривається тонкою прозорою плівкою. Склади із вмістом (об. %) (50-55)  $\text{HNO}_3$  : (15-50)  $\text{HBr}$  : (0-30)  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (рис. 4.28, *область III*) формують на поверхні підкладок ямки травлення, а в розчинах із вмістом (70-90)  $\text{HNO}_3$  : (10-30)  $\text{HBr}$  : (0-20)  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  та (10-20)  $\text{HNO}_3$  : (80-90)  $\text{HBr}$  : (0-10)  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (рис. 4.28, *область IV*) поверхня покривається плівкою темно-сірого кольору.



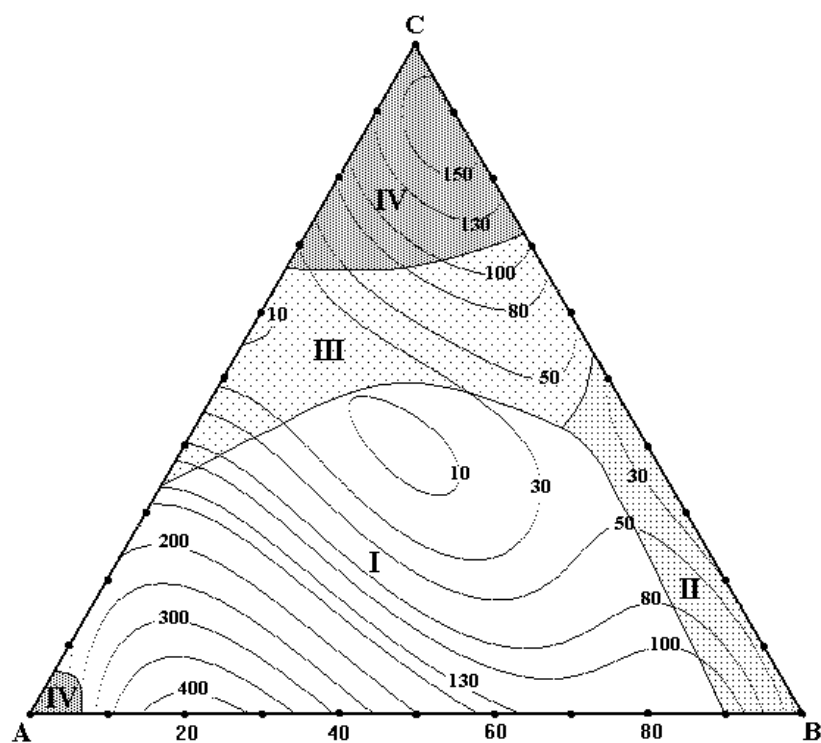


Рис. 4.28. Ізолінії однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaAs ( $T = 293$  К,  $\gamma = 110$  хв $^{-1}$ ) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ –HBr–цитратна кислота та області поліруючих (I), що утворюють на поверхні тонку плівку (II), селективних (III) і неполіруючих (IV) розчинів при об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 10 : 90 : 0, **B** – 20 : 20 : 60 та **C** – 90 : 10 : 0.

Для визначення механізмів лімітування процесу розчинення GaAs в двох травильних композиціях складів (об. %) 52,5  $\text{HNO}_3$  + 32,5 HBr + 15  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (розчин 1) та 25  $\text{HNO}_3$  + 45 HBr + 30  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (розчин 2) були досліджені залежності  $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$  та  $\ln v - 1000/T$  (рис. 4.29, а, б). З першої залежності (рис. 4.29, а) видно, що в суміші, збагаченій на нітратну кислоту, на процес розчинення впливають кінетичні стадії, оскільки відповідна *пряма 1* паралельна осі абсцис, а в травнику, збагаченому на бромідну кислоту, розчинення проходить за змішаним механізмом, оскільки *пряма 2* перетинається з віссю ординат.

Значення уявної енергії активації, визначені з температурної залежності швидкості розчинення в цих же розчинах (рис. 4.29, б) для GaAs, складає

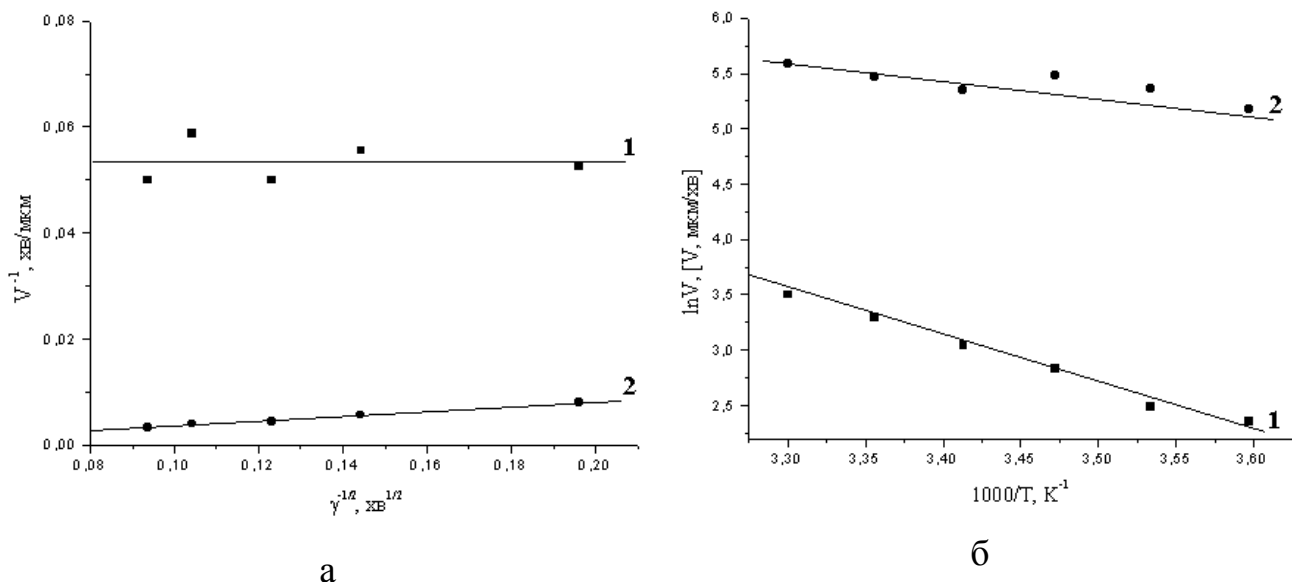


Рис 3.29. Залежність швидкості розчинення GaAs від швидкості перемішування ( $T = 293 \text{ K}$ ) (а) та температури ( $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ ) (б) в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –цитратна кислота при об'ємних співвідношеннях  $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  відповідно 52,5 : 32,5 : 15 (1) та 25 : 45 : 30 (2).

відповідно 35,7 та 9,1 кДж/моль, що вказує на дифузійний механізм розчинення зразків. Такі результати свідчать про переважання кінетичних стадій при розчиненні зразків в травниках, збагачених на нітратну кислоту, та дифузійних, в збагачених на бромідну кислоту.

#### Висновки до розділу 4

Встановлено характер фізико-хімічного розчинення GaSb та GaAs в водних розчинах  $\text{HBr}$ – $\text{HNO}_3$  та  $\text{HBr}$ – $\text{HNO}_3$ –розчинник (вода, ацетатна, лактатна, цитратна, оксалатна і тартратна кислоти). Побудовано графіки залежності швидкостей розчинення зразків від складів травильних сумішей (діаграми Гіббса), виділено області поліруючих і неpolіруючих складів розчинів для вказаних речовин в кожній з досліджених систем, вивчено кінетичні закономірності розчинення.

Показано, що швидкість розчинення зразків GaSb збільшується при розчиненні в ряду розчинів:  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –лактатна кислота >  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –ацетатна кислота >  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –цитратна кислота >  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –оксалатна кислота >  $\text{HNO}_3$ –

HBr–тартратна кислота > HNO<sub>3</sub>–HBr–вода. У сумішах всіх досліджуваних систем швидкість розчинення збільшується із зменшенням вмісту розчинника. Швидкість розчинення GaAs має найменші значення в сумішах HNO<sub>3</sub>–HBr–ацетатна кислота, що пояснюється пасивуючою дією ацетатної кислоти. В розчинах інших досліджених бромвиділяючих систем швидкість травлення GaAs суттєво не залежить від виду органічної кислоти.

Визначено склади травильних сумішей, придатних для хімічного полірування зразків GaAs. Показано, що поліруюча здатність та величина області поліруючих розчинів залежить від природи розчинника. Травильні композиції, в яких розчинником є органічна кислота, мають більш широкі межі поліруючих складів для GaAs, ніж у випадку використання як розчинника води. Такі системи є перспективними для практичного використання при різноманітних технологічних обробках досліджуваних сполук. Концентраційний інтервал травильних композицій з поліруючими властивостями для поверхні зразків галій арсеніду, збільшується в ряду: HNO<sub>3</sub>–HCl–вода > HNO<sub>3</sub>–HCl–тартратна кислота > HNO<sub>3</sub>–HCl–оксалатна кислота > HNO<sub>3</sub>–HCl–ацетатна кислота > HNO<sub>3</sub>–HCl–лактатна кислота > HNO<sub>3</sub>–HCl–цитратна кислота [154].

Отримані результати стали основою для розробки бромвиділяючих травильних композицій та оптимізації режимів травлення GaSb та GaAs.

## РОЗДІЛ 5

## ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ GaSb ТА GaAs З СУМІШАМИ $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ – РОЗЧИННИК (обговорення результатів)

### 5.1. Характеристика розчинення монокристалічного GaSb в водних сумішах $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –розчинник

Результати дослідження розчинення зразків GaSb в розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ – $\text{H}_2\text{O}$  (ацетатна, лактатна, цитратна, оксалатна та тарtratна кислоти) дали змогу виявити деякі закономірності в залежностях швидкості розчинення від складу травників та в якості обробленої ними поверхні. При порівнянні поверхонь однакових швидкостей травлення в цих композиціях видно, що вона змінюється в інтервалі від 0,5 до 70 мкм/хв, а природа органічної кислоти суттєво на неї не впливає. Найменші швидкості розчинення спостерігаються в сумішах, в яких третім компонентом є вода, причому швидкість травлення зростає при заміні розчинника в такій послідовності: *вода  $\geq$  цитратна кислота  $\geq$  оксалатна кислота  $\geq$  тарtratна кислота  $\geq$  лактатна кислота  $\gg$  ацетатна кислота*.

Максимальні швидкості розчинення GaSb у вказаних травильних композиціях, за винятком сумішей, що містять ацетатну кислоту, зафіксовано в області водних розчинів на основі  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$  з вмістом компонентів (об. %): (30-70)  $\text{HNO}_3$  : (30-70)  $\text{HCl}$  біля сторони AC концентраційного трикутника. В травильних сумішах системи  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –ацетатна кислота швидкість розчинення GaSb досягає значень 90 мкм/хв в розчині, збагаченому на ацетатну кислоту, склад якого (об. %): 30  $\text{HNO}_3$  + 30  $\text{HCl}$  + 40  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Із підвищенням вмісту третього компоненту в складі травника швидкість розчинення зразків зменшується майже до 1 мкм/хв, збільшення вмісту  $\text{HNO}_3$  до 90 об. % призводить до падіння швидкості розчинення GaSb до 10 мкм/хв, а із зростанням вмісту  $\text{HCl}$  до 90 об.% швидкість розчинення зменшується не так різко – до 27 мкм/хв.

На рис. 5.1. представлені залежності швидкості розчинення GaSb від мольного співвідношення  $\text{HCl} : \text{HNO}_3$  в системах  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –розчинник. Видно, що максимальні швидкості розчинення спостерігаються в травильних розчинах із мольним співвідношенням  $\text{HCl} : \text{HNO}_3 = 0,3\text{--}1,6$ , при цьому на швидкість розчинення суттєвий вплив має вміст третього компонента. Так, при однакових об'ємних долях третього компонента та різному мольному співвідношенні  $\text{HCl} : \text{HNO}_3$  швидкість розчинення змінюється від 1 до 15 мкм/хв, а при однаковому мольному співвідношенні  $\text{HCl} : \text{HNO}_3$  та різному вмісті третього компонента – від 1 до 70 мкм/хв.

На побудованих за результатами експериментів діаграмах можна виділити чотири області складів травників, після обробки в яких поверхня GaSb має різні характеристики (рис. 5.2.). В розчинах із **області А** (об. %) (50-80)  $\text{HNO}_3$  : (15-50)  $\text{HCl}$  : (0-35) органічної кислоти на поверхні зразків утворюються поверхневі плівки. При обробці галій стибіду в травильних сумішах складів (10-30)  $\text{HNO}_3$  : (10-20)  $\text{HCl}$  : (50-80) органічної кислоти (**область Б**) поверхня зразків дзеркальна, хоча в деяких випадках можливе утворення легкого матового нальоту. Порівняння поліруючих властивостей різних систем розчинів свідчить про те, що відповідний концентраційний інтервал збільшується в ряду  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ -тартратна кислота >  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ -ацетатна кислота >  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ -вода >  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ -лактатна кислота. Розчини **області В**, що містять (10-20)  $\text{HNO}_3$  : (30-50)  $\text{HCl}$  : (30-60) органічної кислоти, характеризуються низькими швидкостями травлення та покривають поверхні зразків нальотами, а травники з **області Г** (10-60)  $\text{HNO}_3$  : (30-90)  $\text{HCl}$  : (0-30) органічної кислоти характеризуються високими швидкостями розчинення галій стибіду, причому на його поверхні утворюються ямки травлення. Після обробки GaSb в деяких травильних розчинах **області А** з ацетатною, лактатною, цитратною та тартратною кислотами, що мають склади (об. %) (40-70)  $\text{HNO}_3$  : 10  $\text{HCl}$  : (20-50) органічної кислоти, утворені плівки сірого кольору на поверхні зразків легко знімаються наступною обробкою кристалів протягом 2 с розчином складу 30 об. %  $\text{HNO}_3$  + 70 об. %  $\text{HCl}$ ), в результаті чого поверхня набуває дзеркального блиску. Це пояснюється тим, що в цьому інтервалі

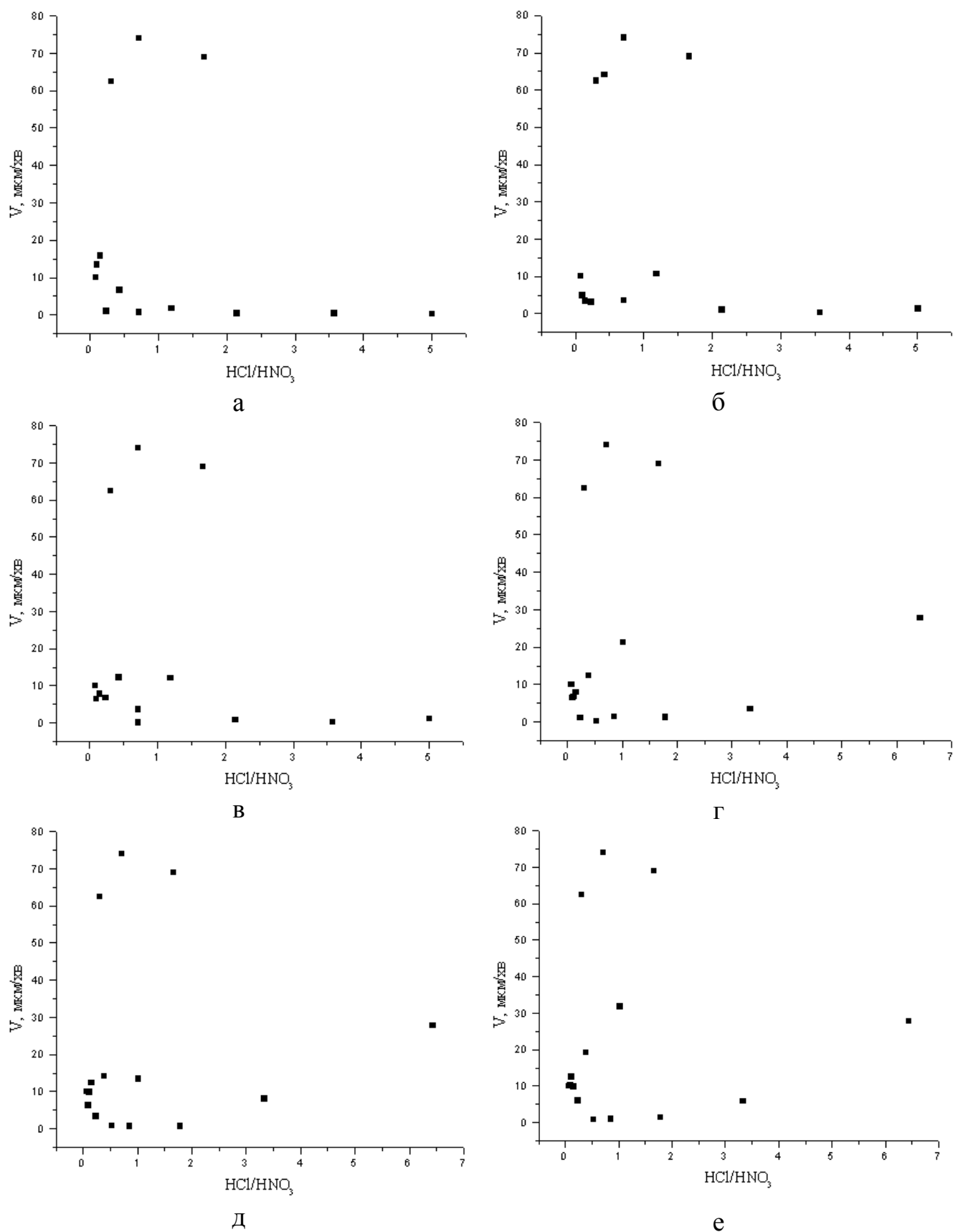


Рис. 5.1. Залежність швидкості розчинення GaSb від мольного співвідношення компонентів HCl/HNO<sub>3</sub> в розчинах систем HNO<sub>3</sub>–HCl–H<sub>2</sub>O (а), HNO<sub>3</sub>–HCl–органічна: ацетатна (б), лактатна (в), цитратна (г), оксалатна (д), тартратна (е) кислота.

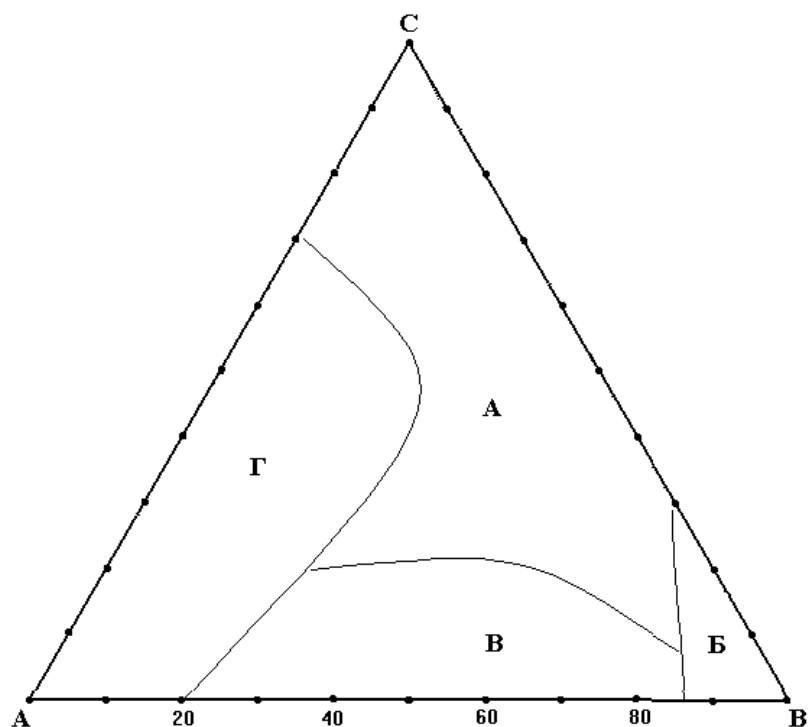


Рис. 5.2. Границі складів розчинів  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –розчинник на діаграмі Гіббса, після обробки в яких поверхня монокристалів GaSb покривається поверхневими плівками (А), стає гладко полірованою або незначно покривається плівками (Б), характеризується низькою швидкістю травлення та покривається нальотами (В), має порівняно високі швидкості травлення з утворенням на поверхні ямок травлення (Г).

концентрацій  $\text{HCl}$  повністю окиснюється нітратною кислотою, і після настання рівноваги утворюється суміш концентрованої  $\text{HNO}_3$  з незначним вмістом вільного хлору. Процес розчинення GaSb та GaAs в  $\text{HNO}_3$  проходить з утворенням гідратованих оксидів п'яти- та трьохвалентних As і Sb [27]. Оскільки у оксидів стибію переважають основні властивості, а у оксидів арсену – кислотні, то розчинення перших в суміші складу 30 об. %  $\text{HNO}_3$  + 70 об. %  $\text{HCl}$  призводить до формування гладкої полірованої поверхні, а кислотні оксиди арсену в таких розчинах не розчиняються.

Утворенню поверхневих плівок сприяє збільшення вмісту  $\text{HNO}_3$ , яка завдяки сильним окиснювальним властивостям пасивує поверхню GaSb продуктами

окиснення стибію. Збільшення вмісту органічних кислот призводить до зменшення інтенсивності утворення плівок на поверхні зразків і формування поліруючих травників при певних умовах.

З дослідження кінетичних залежностей швидкості травлення GaSb від швидкості обертання диску та температури встановлено механізм його розчинення: при його розчиненні в травниках з вмістом 90-60 об. %  $\text{HNO}_3$ , що утворюють на поверхні зразків плівки, швидкість розчинення контролюється дифузійними стадіями. Із підвищенням вмісту  $\text{HCl}$  в травильній суміші понад 30 об. % збільшується вплив кінетичних стадій.

Швидкість розчинення стибієвих зразків в травильних композиціях  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ – $\text{H}_2\text{O}$  (ацетатна, цитратна, оксалатна кислота) становить від 0,5 до 25 мкм/хв. В розчинах систем  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –лактатна (тарtratна) кислота її значення зростають до 45 мкм/хв. Концентраційні залежності швидкості розчинення Sb та GaSb подібні. Максимальні швидкості розчинення стибію фіксуються в області розчинів системи  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$  з вмістом третього компонента до 10 об. % біля центральної частини сторони AC концентраційного трикутника. Збільшення в складі травника вмісту третього компонента призводить до зменшення швидкості розчинення зразків ( $\leq 1$  мкм/хв), а підвищення вмісту  $\text{HNO}_3$  або  $\text{HCl}$  до 90 об. % зменшує швидкість розчинення до 10 мкм/хв, при цьому швидкість розчинення стибію приблизно в 2 рази менша від швидкості розчинення GaSb. Можна припустити, що, як і показано в [132], розчинення GaSb у вивчених розчинах лімітується швидкістю розчинення стибію, який утворюється на його поверхні в результаті хімічної взаємодії.

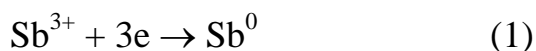
Таким чином, процес травлення монокристалів GaSb лімітується взаємодією стибію з компонентами травника. В розчинах, збагачених на нітратну кислоту, швидкості розчинення стибію та галій стибіду однакові, що може свідчити про однаковість процесів, які протікають на поверхні при розчиненні цих матеріалів.

Результати вимірювання потенціалів саморозчинення електродів з Ga, Sb та GaSb в розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ – $\text{H}_2\text{O}$  (ацетатна, лактатна, кислоти) дали змогу пояснити процеси, які відбуваються при розчиненні зразків галій стибіду.



Встановлено, що в досліджуваних розчинах закономірність зміни значень потенціалів саморозчинення електродів однакова. При підвищенні вмісту  $\text{HNO}_3$  величина електродного потенціалу зростає для галію від 0,2 до 0,4 еВ, для стибію від 0,15 до 0,70 еВ, а для GaSb від 0,1 до 0,5 еВ. В ряду розчинів, в яких третім компонентом є *ацетатна кислота – лактатна кислота – вода*, значення електродних потенціалів розчинення зразків Ga та GaSb зменшується, а стибію – приблизно однакове. Таким чином, на однакових електродах в травильних композиціях однакових якісних складів відбуваються схожі процеси. Саморозчинення галію в досліджуваних розчинах характеризується переважно від’ємними значеннями електродного потенціалу і лише в розчинах, збагачених на  $\text{HNO}_3$ , потенціал саморозчинення Ga набуває додатного значення, що вказує на наявність процесів пасивації. Найбільші значення потенціалів саморозчинення характерні для електроду з Sb, а потенціали саморозчинення GaSb займають проміжне значення. Такі результати зміни потенціалів саморозчинення вказують на те, що розчинення галій стибіду в розчинах досліджуваних систем контролюються розчиненням Sb.

Ізобарно-ізотермічний потенціал ( $\Delta G$ ) процесу



можна виразити через потенціал саморозчинення:  $\Delta G = -zF\varphi$ , де  $z$  - заряд іона,  $F$  – число Фарадея,  $\varphi$  – потенціал саморозчинення. Оскільки потенціал саморозчинення стибію є додатним ( $\varphi > 0$ ), то  $\Delta G < 0$ , і рівновага (1) буде зміщена в напрямку утворення елементарного стибію. При певних умовах відновлення іонів  $\text{Sb}^{3+}$  може відбуватися самовільно.

Порівнюючи результати, що отримані при дослідженні процесу розчинення InSb в розчинах системи  $\text{Br}_2\text{--HBr--H}_2\text{O}$  [117], можна припустити, що при розчиненні GaSb утворюються катіони  $\text{Ga}^{3+}$  та  $\text{Sb}^{3+}$ . Оскільки приповерхнева зона буде насичуватись цими катіонами, існує можливість протікання реакції (1), і на поверхні GaSb може виділятися елементарний стибій. В невеликих кількостях Sb може утворюватися на поверхні GaSb і в результаті розкладу стибіну внаслідок перебігу реакції:



Утворений стибін володіє сильними відновними властивостями і швидко розкладається концентрованими кислотами [133].

На пластині GaSb, що занурена в розчин травника, формуються області мікрокатодів (утворений в результаті взаємодії Sb) і мікроанодів (поверхня GaSb). Такі мікроелектроди утворюються внаслідок нерівності поверхні, її кристалографічної неоднорідності і забруднень, а також локальних змін концентрації травника в результаті хімічної взаємодії. Крім того, стибій, який виділяється на поверхні GaSb, не викликає її пасивації, оскільки він розчиняється в нових порціях травника. При електрохімічному відновленні виділення Sb проходить більш ефективно на віддалених від поверхні виступах, які є мікрокристалічними утвореннями стибію, що пояснюється максимальною величиною напруженості поля на цих ділянках.

Таким чином, при розчиненні GaSb в травильних сумішах  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –розчинник одночасно відбувається два процеси: а) **окисно-відновне (хімічне) розчинення** з утворенням  $\text{GaCl}_3$  та  $\text{SbCl}_3$ ; б) **електрохімічне розчинення** з виділенням елементарного стибію на поверхні зразків. З метою запобігання утворення стибію при розчиненні галій стибіду необхідно використовувати свіжоприготовлені розчини травників, а відмивку зразків проводити швидко, щоб запобігти затримці травильних розчинів на оброблюваних поверхнях, або зв'язувати утворені в результаті взаємодії напівпровідника з травильними композиціями іони  $\text{Sb}^{3+}$  в комплексні сполуки.

## 5.2. Характеристика розчинення монокристалічного GaAs в водних сумішах $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –розчинник

При порівнянні поверхонь однакових швидкостей травлення (діаграм Гіббса) GaAs в розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$  (ацетатна, лактатна, цитратна, оксалатна та тартратна кислоти) видно, що загальні закономірності зміни швидкості розчинення зразків GaAs в різних травильних системах схожі: швидкість

розчинення змінюється від 0,5 до 70 мкм/хв. Як і для зразків GaSb, вона досягає максимальних значень в розчинах всіх досліджуваних систем поблизу сторони **АС** концентраційного трикутника в області сумішей  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –розчинник з вмістом компонентів (об. %)  $(30\text{--}70) \text{HNO}_3 : (30\text{--}70) \text{HCl} : (0\text{--}10)$  розчинник. Збільшення в складі травника вмісту третього компонента призводить до падіння швидкості розчинення GaAs. Підвищення вмісту нітратної або хлоридної кислоти до 90 об. % також зменшує швидкість розчинення. Можна відзначити, що в розчинах, де третім компонентом є вода, галій арсенід розчиняється повільніше, ніж в розчинах, до складу яких входить органічна кислота, при цьому природа останньої суттєво не впливає на зміну швидкості.

Залежності швидкості розчинення GaAs від мольного співвідношення компонентів  $\text{HCl} : \text{HNO}_3$  в сумішах  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –розчинник показані на рис. 5.3. Найбільші значення швидкості розчинення GaAs спостерігаються в розчинах із мольним співвідношенням  $\text{HCl} : \text{HNO}_3 = 0,3\text{--}1,7$ . В цих розчинах швидкість розчинення суттєво залежить від вмісту третього компонента, збільшення концентрації якого зменшує її величину.

З порівняння результатів дослідження якості поверхні GaAs після обробки в усіх вивчених розчинах на діаграмах можна виділити дві області складів травників, в яких вона має різну характеристику (рис. 5.4.). Обробкою в розчинах із **області А**, що мають склади (об.%)  $(10\text{--}70) \text{HNO}_3 : (30\text{--}90) \text{HCl} : (0\text{--}60)$  органічної кислоти, поверхня зразків GaAs стає блискучою, з нерівностями або ямками на поверхні. При обробці поверхні в розчинах  $(70\text{--}90) \text{HNO}_3 : (10\text{--}30) \text{HCl} : (0\text{--}20)$  органічної кислоти (**область Б**) вона покривається поверхневими плівками сірого кольору. Утворенню поверхневих плівок сприяє збільшення вмісту  $\text{HNO}_3$ , яка завдяки сильним окисним властивостям пасивує поверхню GaAs продуктами окиснення арсену. Збільшення вмісту органічних кислот призводить до зменшення інтенсивності утворення плівок на поверхні зразків.

Серед досліджених травильних композицій  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –розчинник для одержання полірованої поверхні GaAs можна використовувати лише вузьку область розчинів  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –ацетатна кислота. Блискучого вигляду поверхня

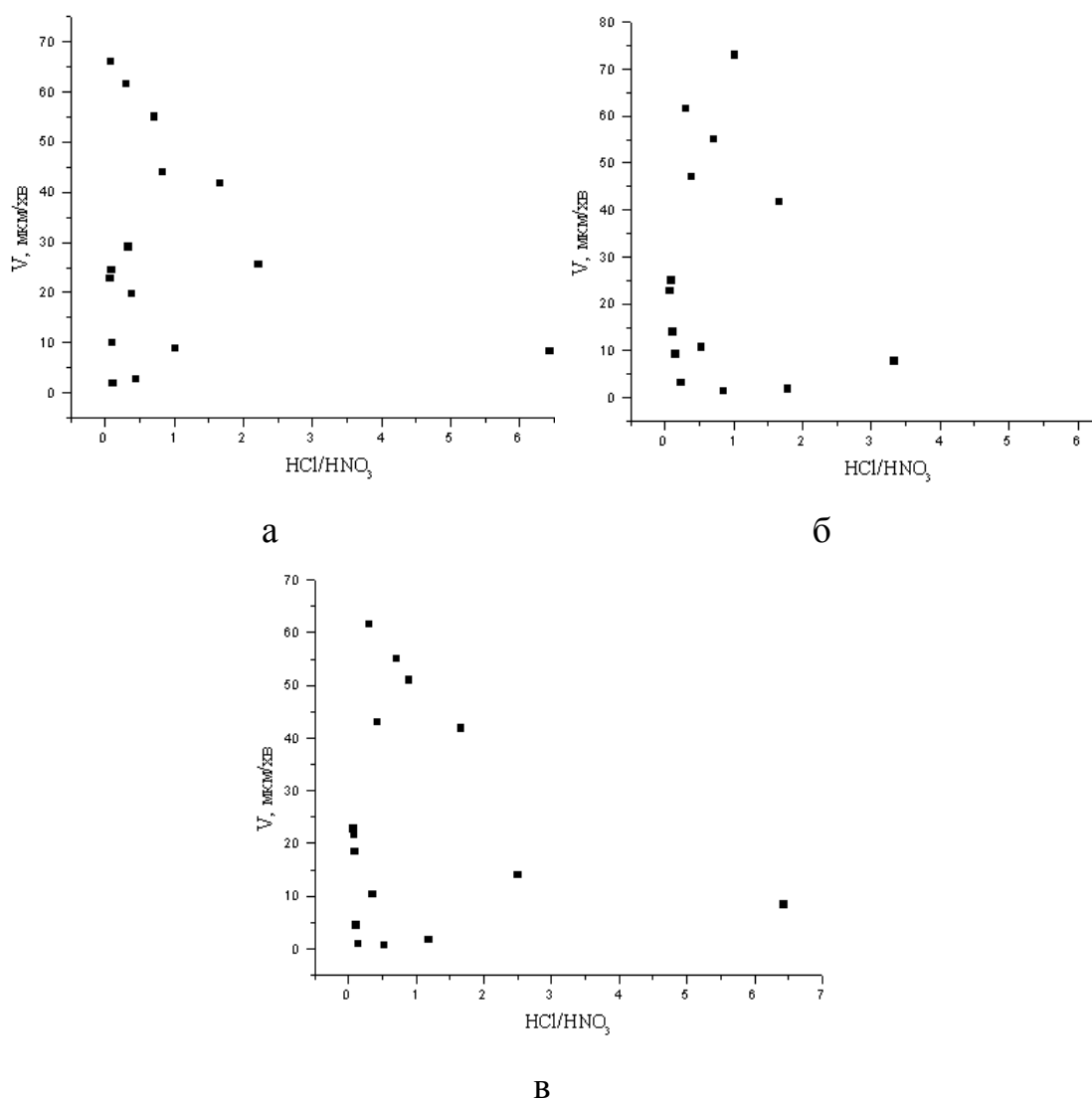


Рис. 5.3. Залежність швидкості розчинення GaAs від мольного співвідношення компонентів  $HCl/HNO_3$  в розчинах  $HNO_3-HCl-H_2O$  (а),  $HNO_3-HCl$ –органічна [ацетатна (б), цитратна (в)] кислота.

зразків GaAs набуває після ХДП в травильних композиціях  $HNO_3-HCl$ –ацетатна кислота при вмісті (об. %) (17-25)  $HNO_3$  : (30-60)  $HCl$  : (24-45)  $CH_3COOH$ , причому швидкість полірування становить 0,1-2 мкм/хв.

### 5.3. Особливості розчинення GaSb та GaAs в бромвиділяючих водних розчинах $HNO_3-HBr$ –розчинник

З аналізу діаграм Гіббса виявлено закономірності в залежності швидкості розчинення та якості обробленої поверхні зразків GaSb та GaAs від складу

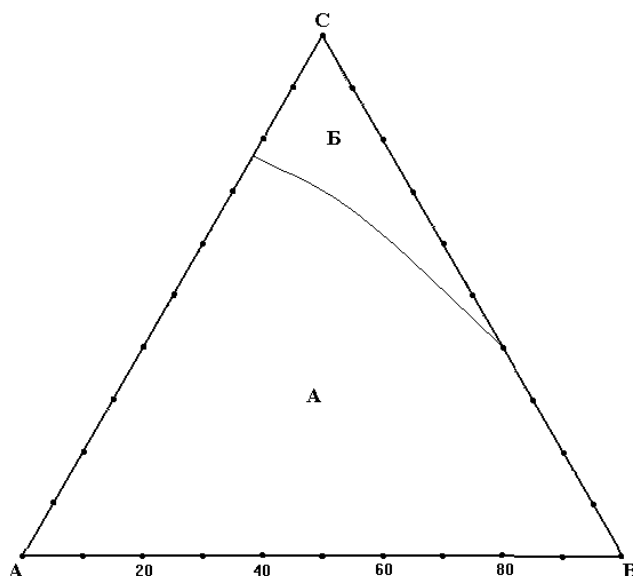


Рис. 5.4. Границі складів розчинів  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –розчинник на діаграмі Гіббса, після обробки в яких поверхня зразків GaAs стає блискучою з нерівностями та ямками на поверхні (А) або покривається поверхневими плівками сірого кольору (Б).

бромвиділяючих травильних композицій  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ – $\text{H}_2\text{O}$  (ацетатна, лактатна, цитратна, оксалатна та тартратна кислоти). Всі отримані концентраційні залежності швидкостей травлення подібні між собою. Значення швидкості розчинення GaSb змінюється від 1 до 450 мкм/хв, причому вона закономірно падає при заміні третього компонента в ряду: *вода* → *тартратна* → *оксалатна* → *цитратна* → *ацетатна* → *лактатна кислота*. Щодо GaAs, то він розчиняється із швидкістю 1-480 мкм/хв, а при заміні третього компоненту відбувається її зменшення в ряду: *вода* → *цитратна* → *тартратна* → *лактатна* → *оксалатна* → *ацетатна кислота*. Найповільніше зразки GaSb та GaAs розчиняються в розчинах з ацетатною кислотою, яка пасивує процес розчинення цих напівпровідникових матеріалів.

Максимальні значення швидкості розчинення GaSb та GaAs мають місце в травильних композиціях, збагачених на HBr, які містять незначний вміст нітратної (5-30 об. %) та органічної (0-30 об. %) кислоти. Невеликі кількості третього компонента покращують розчинність продуктів реакції, що утворюються

на поверхні зразків, та розчинність бромиду, який виділяється в результаті взаємодії компонентів травильної суміші. Розчини з мінімальними швидкостями розчинення GaSb розміщені в центральній частині концентраційного трикутника при об'ємному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HBr} = 1 : 1$ . В області, збагаченій на органічну кислоту, зразки галій стибіду, на відміну від GaAs, мають низькі швидкості травлення (1-30 мкм/хв). Останні в розчинах таких складів мають значення швидкості розчинення від 5 мкм/хв в розчинах з ацетатною кислотою до 100 мкм/хв в розчинах, в яких третім компонентом є вода, цитратна або тартратна кислота.

Збільшення в суміші вмісту нітратної кислоти від 50 до 90 об. % призводить до зростання швидкості розчинення в межах 30-50 мкм/хв для зразків GaSb та до 100-150 мкм/хв для GaAs. З підвищенням вмісту бромідної кислоти в травильних сумішах від 40 до 80 об. % швидкість розчинення GaSb та GaAs досягає значень 200-450 мкм/хв. В травниках, в яких вміст HBr перевищує 80 об. %, швидкість розчинення різко знижується до 1-2 мкм/хв.

Із залежності швидкості розчинення вказаних напівпровідників від мольного співвідношення  $\text{HNO}_3 : \text{HBr}$  в травильних сумішах видно (рис. 5.5 та 5.6), що швидкість розчинення GaSb та GaAs зростає із збільшенням вмісту HBr у розчині [156]. Особливо чітко ця закономірність прослідковується в травильних композиціях  $\text{HNO}_3\text{--HBr--H}_2\text{O}$  та у всіх вивчених розчинах для галій арсеніду. Встановлено, що органічні кислоти знижують швидкість розчинення зразків, але вплив на цей параметр мольного співвідношення перших двох компонентів – HBr та  $\text{HNO}_3$ , є більш суттєвим. Максимальні значення швидкості розчинення як GaSb, так і GaAs досягаються при мольному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{HBr} = (1-3) : 1$ . Отримані закономірності свідчать на користь того, що саме  $\text{Br}_2$ , який утворюється в результаті хімічної взаємодії компонентів травильної композиції, є основним окисником при розчиненні поверхневих шарів вказаних напівпровідникових сполук. Відмічене співвідношення компонентів травильної суміші призводить до виділення максимальної кількості елементарного бромиду в розчині згідно рівняння реакції:

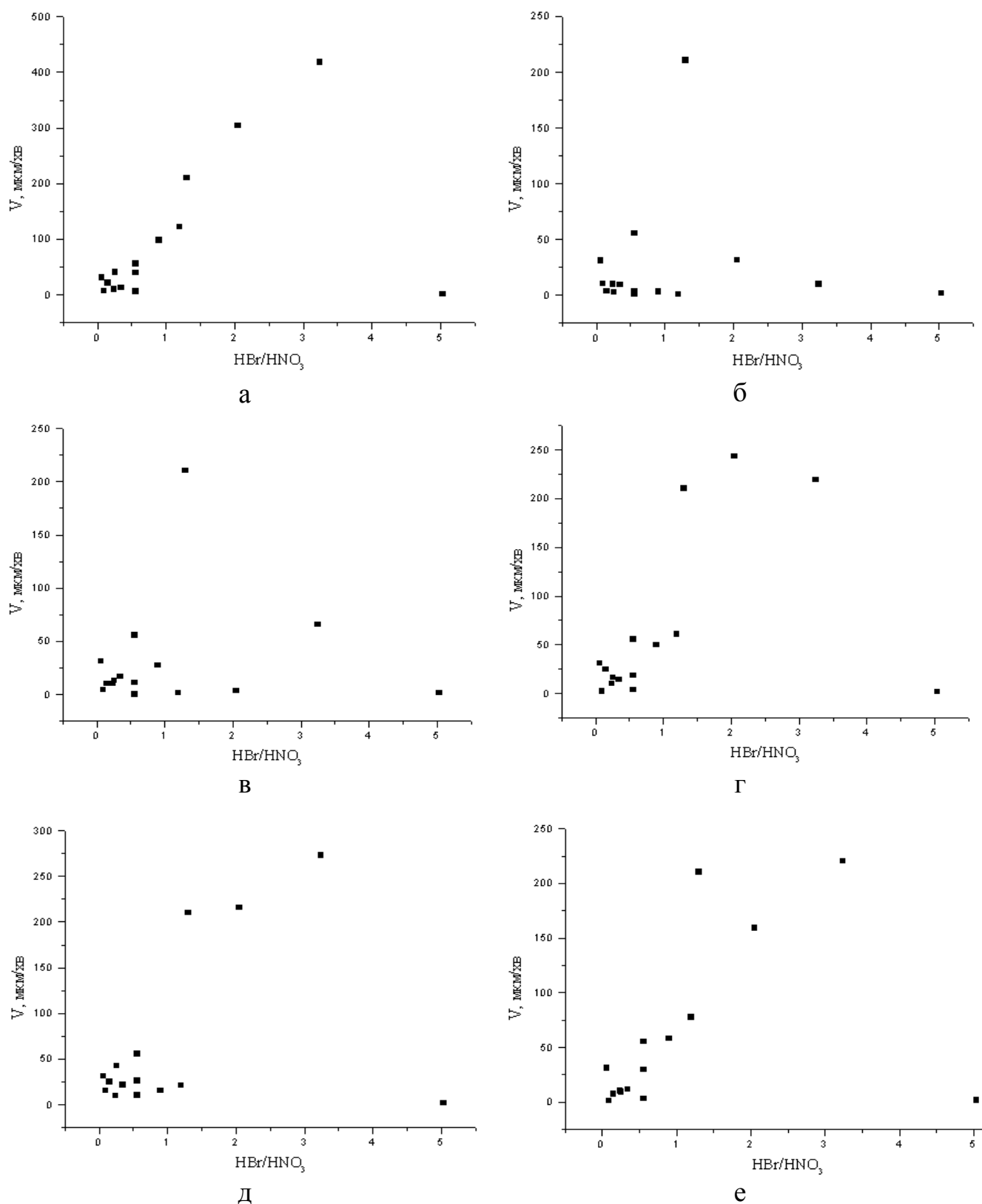


Рис. 5.5. Залежність швидкості розчинення GaSb від мольного співвідношення компонентів  $\text{HBr}/\text{HNO}_3$  в розчинах  $\text{HNO}_3$ - $\text{HBr}$ - $\text{H}_2\text{O}$  (а) та  $\text{HNO}_3$ - $\text{HBr}$ -органічна [(ацетатна (б), лактатна (в), цитратна (г), оксалатна (д), тарtratна (е)] кислота.

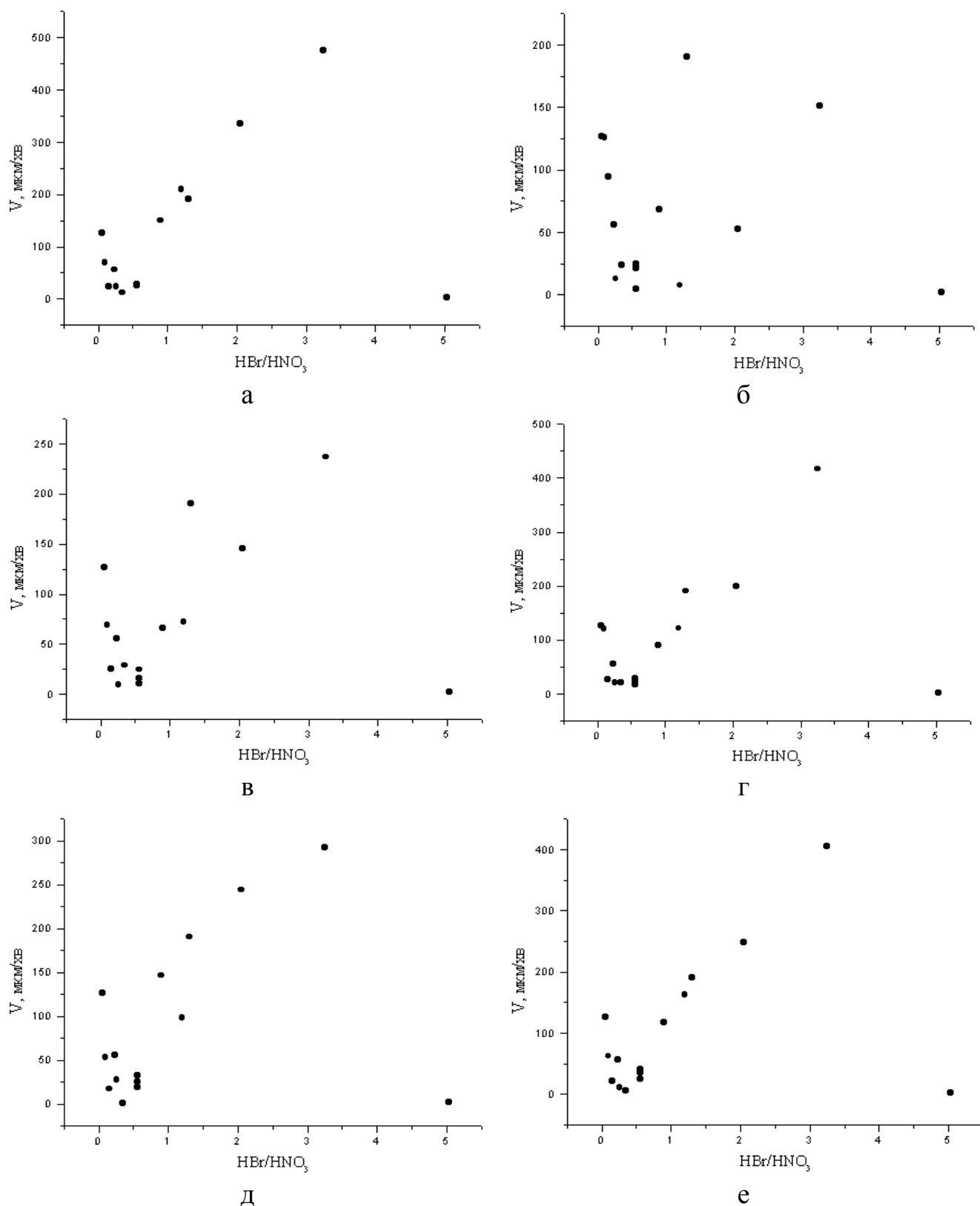
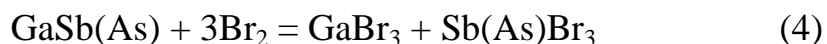


Рис. 5.6. Залежність швидкості розчинення GaAs від мольного співвідношення компонентів  $\text{HBr}/\text{HNO}_3$  в розчинах  $\text{HNO}_3\text{-HBr-H}_2\text{O}$  (а) та  $\text{HNO}_3\text{-HBr-органічна}$  [(ацетатна (б), лактатна (в), цитратна (г), оксалатна (д), тартратна (е)] кислота.





Можна припустити, що GaSb та GaAs будуть розчинятися в такому розчині відповідно до реакції:



Якщо в травильній суміші співвідношення  $\text{HBr}/\text{HNO}_3 > 3$ , то утворюються розчини  $\text{Br}_2$  в  $\text{HBr}$ , при цьому різко знижується швидкість розчинення GaSb та GaAs [155, 156].

На рис. 5.7 та 5.8 показано границі складів водних розчинів  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –розчинник, після обробки в яких поверхня зразків має різні характеристики. Так, в травильних сумішах складів (об. %) (10-55)  $\text{HNO}_3$  : (15-90)  $\text{HBr}$  : (30-60)  $\text{H}_2\text{O}$  (органічна кислота) протравлена поверхня стає блискучою, іноді з ямками або незначними нерівностями (*область А*). В розчинах (55-90)  $\text{HNO}_3$  : (10-15)  $\text{HBr}$  : (0-30) $\text{H}_2\text{O}$  (органічна кислота) монокристали GaSb покриваються поверхневими плівками сірого кольору (*область Б*). Виняток становлять бромвиділяючі розчини з такими розчинниками, як ацетатна або лактатна кислоти. Так, в першій системі

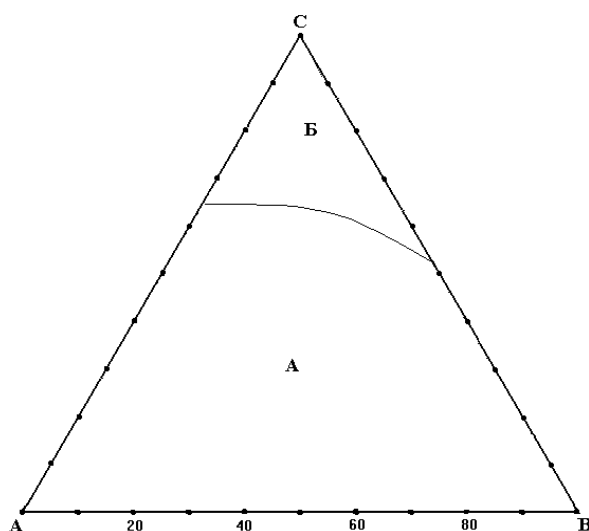


Рис. 5.7. Границі складів розчинів  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –розчинник на діаграмі Гіббса, після обробки в яких поверхня зразків GaSb стає блискучою, з ямками або нерівностями на поверхні (*А*) та покривається поверхневими плівками сірого кольору (*Б*).

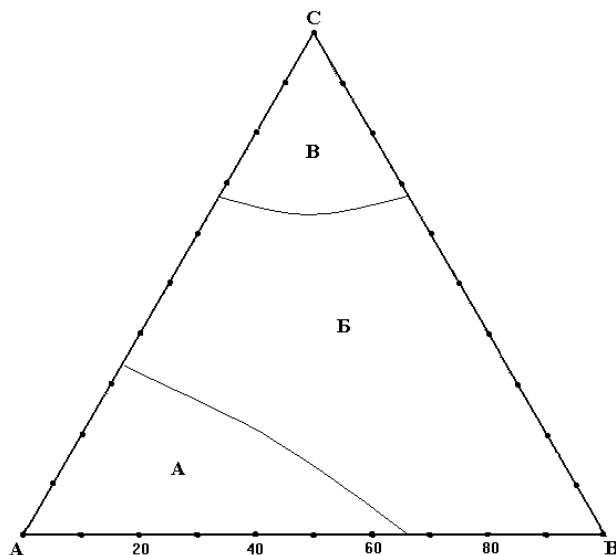


Рис. 5.8. Границі складів розчинів  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –розчинник на діаграмі Гіббса, після обробки в яких поверхня зразків GaAs стає полірованою (А), блискучою, з нерівностями або ямками на поверхні (Б), та матовою (В).

зразки галій стибіду мають блиск лише після обробки в травниках з вмістом (об. %): (12-50)  $\text{HNO}_3$  : (50-70)  $\text{HBr}$  : (0-30)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , а в інших складах розчинів вона стає матовою або покривається поверхневими плівками. В сумішах, збагачених на лактатну кислоту, поверхня зразків GaSb полірується.

Поверхня GaAs після травлення розчинами **області А** (рис. 5.8) стає гладко полірованою (склад поліруючих розчинів (об. %): (15-30)  $\text{HNO}_3$  : (50-85)  $\text{HBr}$  : (0-30) розчинник; травники з **області Б** [(30-70)  $\text{HNO}_3$  : (20-50)  $\text{HBr}$  : (0-60) розчинник] дають блискучу з нерівностями або ямками поверхню, а в розчинах з **області В**, що містять (70-90)  $\text{HNO}_3$  : (10-30)  $\text{HBr}$  : (0-15) розчинник, вона стає матовою.

Результати експериментальних досліджень дозволили встановити загальні закономірності розчинення GaSb та GaAs у вказаних травниках. Так, із залежності швидкості розчинення від швидкості обертання диску визначено, що швидкість перемішування водних розчинів  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –розчинник не впливає на швидкість розчинення, що свідчить про кінетичне лімітування процесу. Однак значення уявної енергії активації, визначені з температурної залежності швидкості

розчинення, як для GaSb, так і для GaAs змінюються в межах від 3 до 43 кДж/моль, що вказує на дифузійний механізм розчинення. Такі розбіжності в отриманих експериментальних результатах пояснюються впливом пасиваційних процесів, які сповільнюють розчинення в травильних сумішах  $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –розчинник при зростанні температури.

Вивчення залежності потенціалів саморозчинення GaSb, Sb та Ga в розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HBr--H}_2\text{O}$  різних складів показало, що вони зростають із збільшенням вмісту  $\text{HNO}_3$ , що вказує на підсилення ролі пасиваційних та дифузійних процесів. Найбільші значення потенціалів саморозчинення характерні для Sb, причому порівняння отриманих залежностей для GaSb та його складових компонентів свідчить про те, що розчинення галій стибіду в розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HBr--H}_2\text{O}$  лімітується швидкістю розчинення Sb.

Ізобарно-ізотермічний потенціал ( $\Delta G$ ) процесу



має від’ємне значення, оскільки потенціал саморозчинення характеризується позитивним значенням. Рівновага в цьому випадку зміститься в бік утворення елементарного стибію, і відновлення іонів  $\text{Sb}^{3+}$  в певних умовах може протікати самовільно.

Розчинення GaSb характеризується утворенням катіонів  $\text{Ga}^{3+}$  і  $\text{Sb}^{3+}$ . Оскільки приповерхнева область насичується вказаними катіонами, то збільшується ймовірність протікання реакції (5). В результаті на поверхні GaSb буде виділятися елементарний стибій, що призведе до формування мікрокатодних (елементарний стибій) та мікроанодних (GaSb, що розчиняється) областей. Причиною виникнення мікроелектродів можуть бути шорсткість поверхні, її кристалографічна неоднорідність та забруднення, а також локальні зміни концентрації травника в результаті протікання хімічної взаємодії.

Отже, при взаємодії GaSb з розчинами  $\text{HNO}_3\text{--HBr--H}_2\text{O}$  одночасно протікає окисно-відновне, або хімічне, та електрохімічне розчинення, що призводить до виділення на його поверхні Sb. Для запобігання утворення елементарного стибію на поверхні GaSb при його травленні в композиціях  $\text{HNO}_3\text{--HBr--H}_2\text{O}$  необхідно

використовувати свіжі розчини травників або зв'язувати іони  $\text{Sb}^{3+}$ , що утворюються при розчиненні, в комплексні сполуки.

#### 5.4. Вплив вмісту води на розчинення GaSb та GaAs в водних розчинах

##### $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}$ –розчинник

Для приготування травильних композицій  $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}$ –розчинник використовували водні розчини компонентів. Отримані травники містять значний вміст води, що залежить від співвідношення компонентів, взятих для приготування кожного складу суміші. Це може впливати на досліджувані характеристики взаємодії GaSb і GaAs з хлорвиділяючими та бромвиділяючими травильними композиціями. Тому представляє інтерес з'ясування впливу загального вмісту  $\text{H}_2\text{O}$  в складі травильних композицій  $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}$ –розчинник на характер розчинення напівпровідникових сполук GaSb та GaAs.

Загальний вміст води в складах травильних розчинів розраховували з даних концентраційних характеристик вихідних компонентів. Вміст води в усіх травильних композиціях (мас. %) визначали з використанням математичного планування експерименту на симплексах. Для визначення впливу вмісту води на розчинення сполук GaSb та GaAs в розчинах систем  $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}$ –розчинник порівнювали графіки залежності вмісту води та швидкості розчинення досліджуваних напівпровідникових сполук від концентрації компонентів травильної композиції. Порівняння графіків залежності вмісту води (мас. %) та швидкості розчинення GaSb і GaAs від концентрації компонентів травильних композицій  $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}\text{--H}_2\text{O}$  та  $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}\text{--CH}_3\text{COOH}$  представлені на рис. 5.9 і 5. 10. Видно, що безпосередній зв'язок між вмістом води і швидкістю розчинення зразків відсутній.

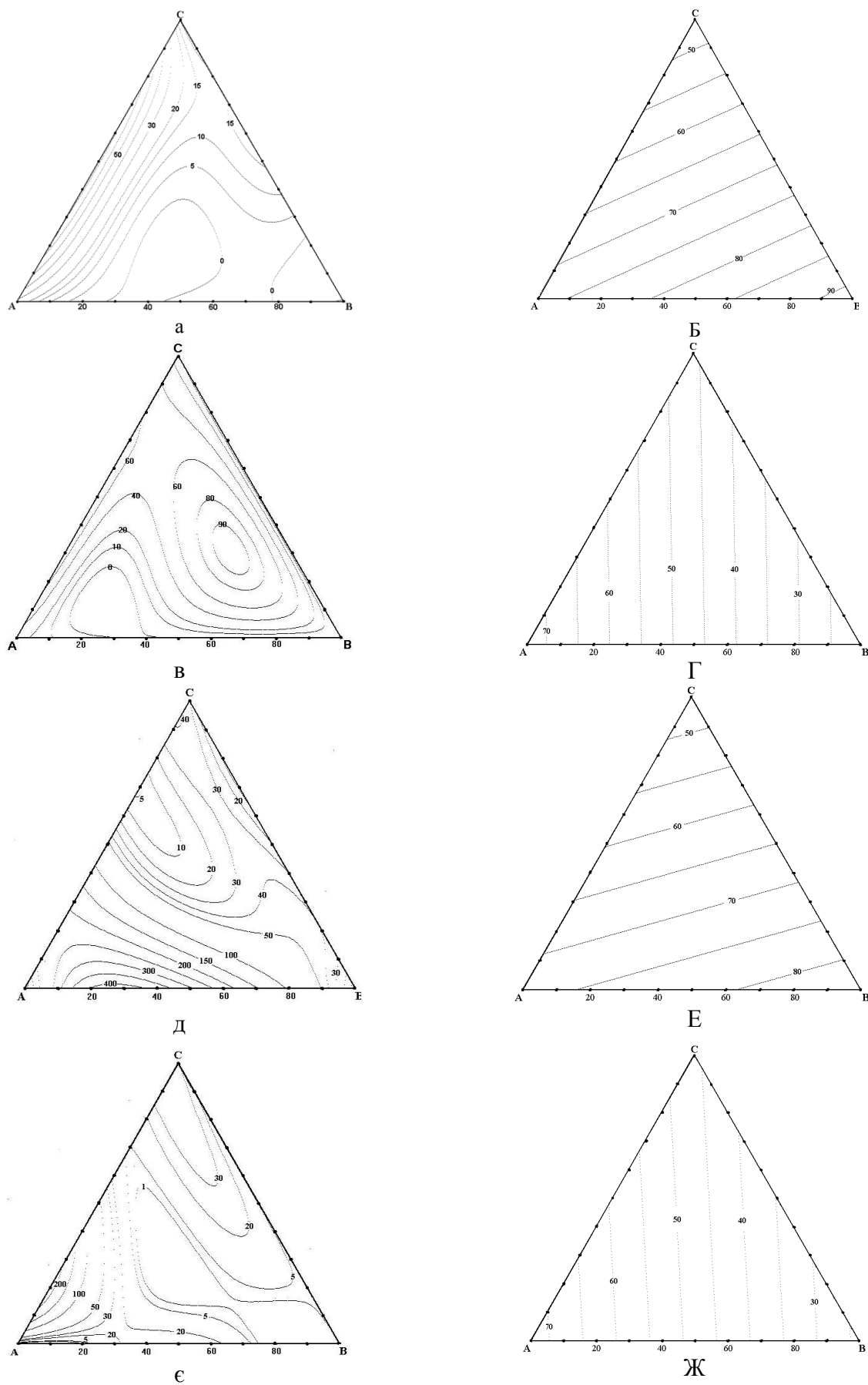


Рис. 5.9. Залежність швидкості розчинення зразків GaSb та вмісту води від складу травильних композицій  $\text{HNO}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$  (а, б),  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –ацетатна кислота (в, г),  $\text{HNO}_3\text{--HBr--H}_2\text{O}$  (д, е),  $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –ацетатна кислота (є, ж).

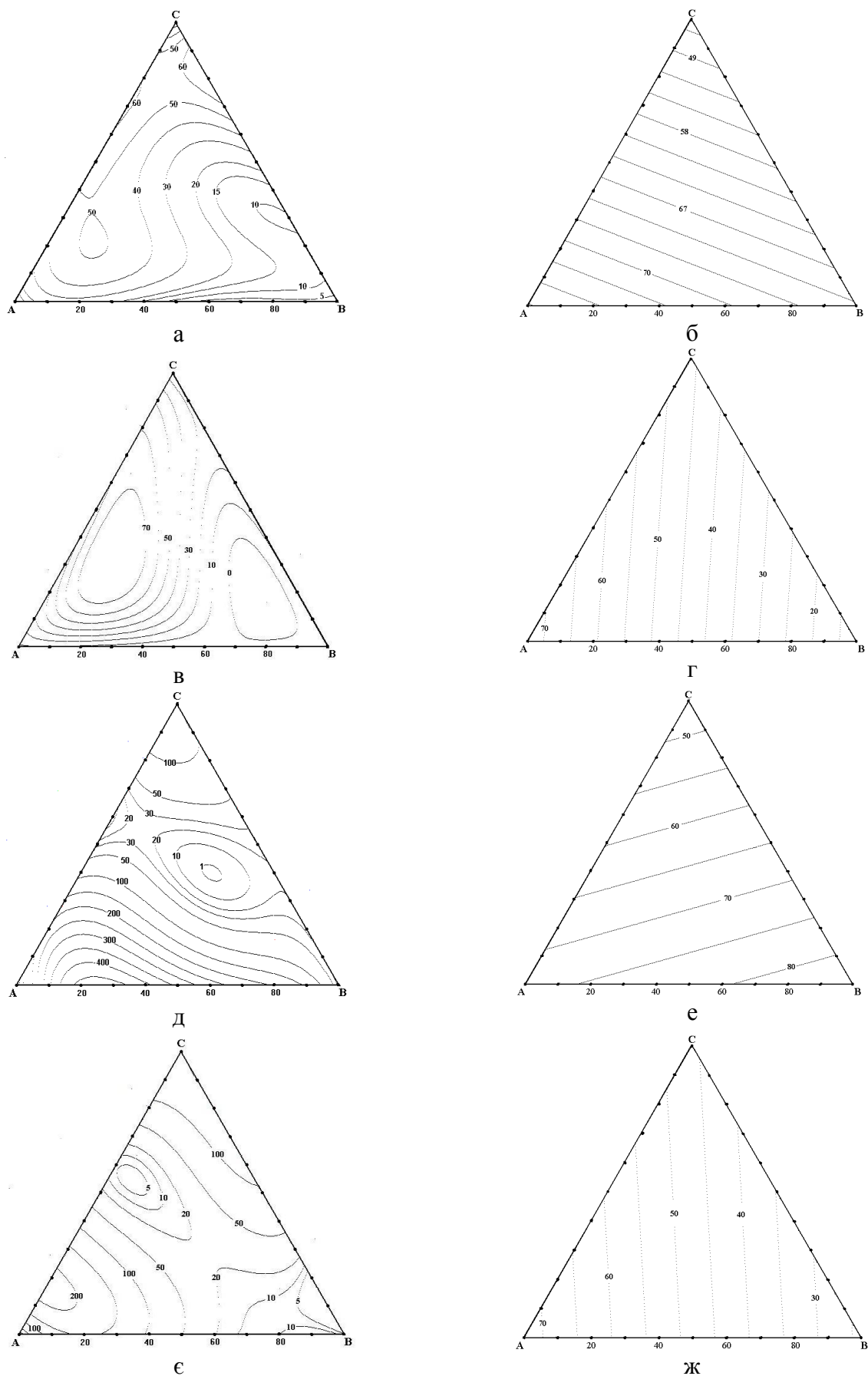


Рис. 5.10. Залежність швидкості розчинення зразків GaAs та вмісту води від складу травильних композицій  $\text{HNO}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$  (а, б),  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –ацетатна кислота (в, г),  $\text{HNO}_3\text{--HBr--H}_2\text{O}$  (д, е),  $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –ацетатна кислота (є, ж).

## 5.5. Компенсаційний ефект в кінетиці хімічного розчинення GaSb та GaAs

*Залежність швидкості хімічної взаємодії від температури описується рівнянням Арреніуса:*

$$k = C_e \cdot e^{-E/RT} \quad (6)$$

де  $k$  – константа швидкості реакції,  $C_e$  – передекспоненційний множник,  $E$  – енергія активації процесу. Константа швидкості реакції визначається ентальпійними та ентропійними факторами. Ентальпійним фактором слугує температура середовища, при якому відбувається процес травлення, а при сталому її значенні – енергія активації процесу розчинення. Ентропійним фактором є розміри та форма частинок, орієнтація їх у момент зіткнення тощо. Стандартна зміна ентропії реакції  $\Delta S^0$  пов'язана з  $C_e$ :

$$C_e = e^{\Delta S/RT} \quad (7)$$

Збільшення ентальпії активації процесу не завжди веде до очікуваного значного зменшення константи швидкості реакції, оскільки одночасно збільшується ентропія активації або передекспоненційний множник  $C_e$ , який частково або повністю компенсує зміну  $E/RT$ .

Значення передекспоненційного множника змінюється в широких межах як для реакцій в газовій фазі, так і в розчині. Кореляційні рівняння можуть бути використані в тому випадку, якщо існує функціональна залежність між  $C_e$  та  $E$ . Взаємозв'язок між  $\ln C_e$  та  $E$  відмічали ще в 1926 році, причому він існує для багатьох класів активаційних процесів [134] і може бути вираженим рівнянням:

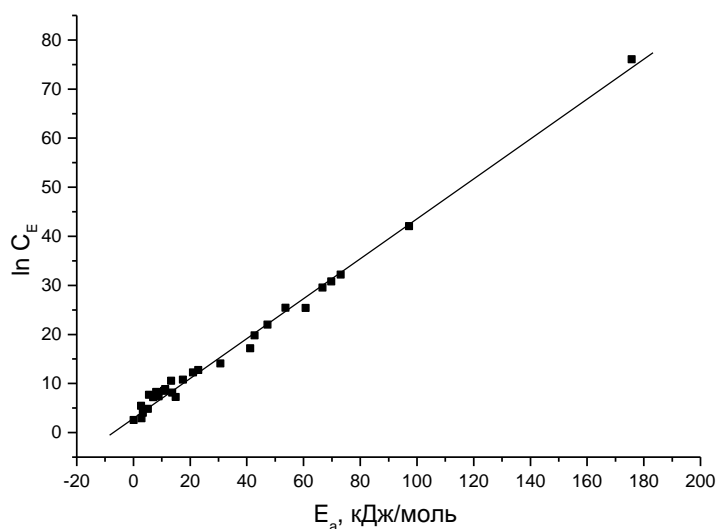
$$\ln C_e = aE + b, \quad (8)$$

де  $a$  та  $b$  – постійні. Цей зв'язок відомий під назвою *компенсаційної залежності*, оскільки зменшення множника в рівнянні (6), що містить  $E$ , при збільшенні швидкості взаємодії в тій чи іншій мірі компенсується зростанням ентропійного члена  $C_e$ .

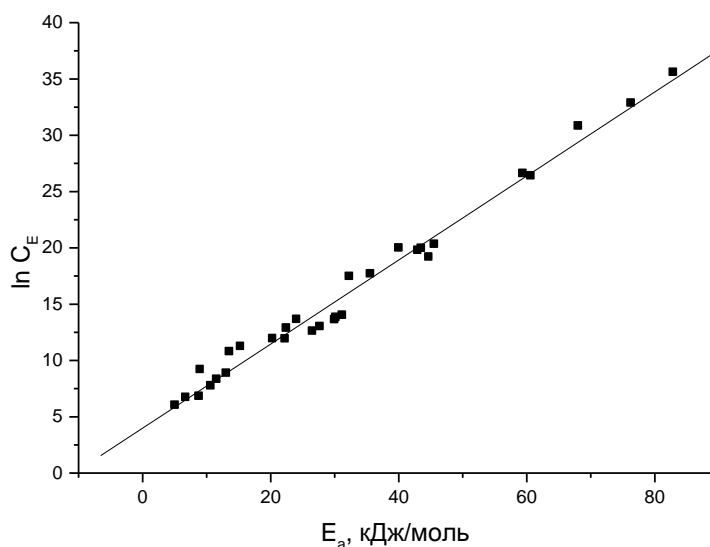
Для перевірки існування *компенсаційної залежності* в кінетиці хімічного травлення монокристалічних GaSb та GaAs в водних розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}$ –

розчинник з графічної залежності  $\ln v = f(1/T)$  були розраховані значення уявної енергії активації ( $E_a$ ) та передекспоненційного множника ( $C_e$ ), які змінювалися в досить широких межах (інтервал зміни  $E_a$  становив до 100 кДж/моль, а  $\ln C_e$  – від 2,71 до 75,88).

При побудові графічної залежності  $\ln C_e = f(E)$  встановлено, що всі отримані значення описуються прямими лініями (рис. 5.11).



а



б

Рис. 5.11. Залежність передекспоненційного множника  $C_e$  від уявної енергії активації  $E_a$  процесу розчинення GaSb (а) та GaAs (б) в розчинах систем  $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}$ –розчинник.



Для GaSb було проведено 28 визначень уявної енергії активації  $E_a$  та передекспоненційного множника (рис. 5.11, а). В результаті лінійної апроксимації залежності передекспоненційного множника від  $E_a$  встановлено, що вона описується наступним рівнянням:

$$\ln C_e = (2,917 \pm 0,335) + (0,403 \pm 0,007) E_a \quad (9)$$

Для GaAs проведено 26 вимірювань (рис. 5.11, б), а залежність можна описати наступним рівнянням:

$$\ln C_e = (3,965 \pm 0,415) + (0,373 \pm 0,010) E_a \quad (10)$$

Аналізуючи отримані залежності для GaSb та GaAs можна помітити, що рівняння прямих подібні, тобто в принципі повинна існувати єдина лінійна залежність для всіх досліджуваних напівпровідникових сполук. На рис. 5.12 наведено всі отримані експериментальні результати для вказаних напівпровідників. В результаті лінійної апроксимації залежності  $C_e$  від уявної енергії активації  $E_a$  встановлено, що вона описується наступним рівнянням:

$$\ln C_e = (2,739 \pm 0,274) + (0,401 \pm 0,005) E_a, \quad (11)$$

тобто можна сказати, що при хімічному травленні GaSb та GaAs, як і у випадку всіх інших активаційних процесів, спостерігається *компенсаційна залежність*.

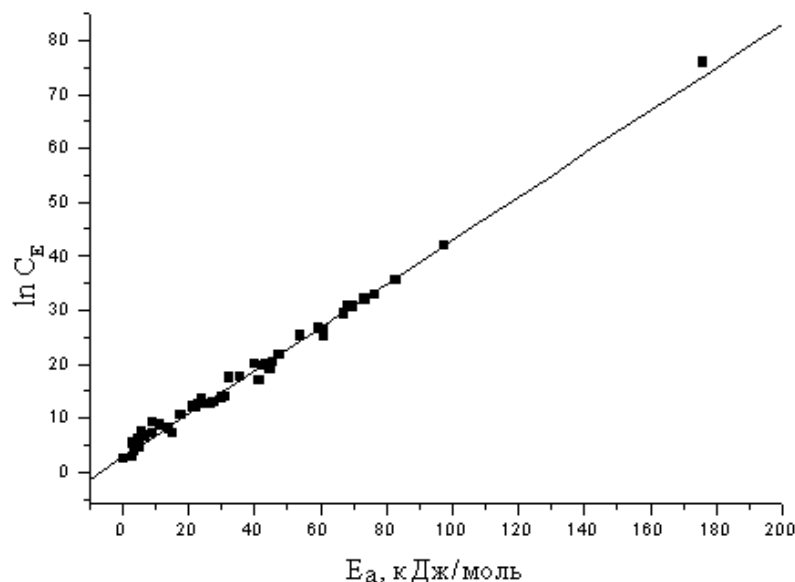
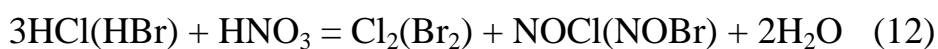


Рис. 5.12. Залежність передекспоненційного множника  $C_e$  від уявної енергії активації  $E_a$  процесу розчинення GaSb та GaAs в розчинах систем  $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}$ –розчинник.

## 5.6. Хімічні перетворення при розчиненні GaSb та GaAs в водних розчинах $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}$ –розчинник

### 5.6.1. Хімічні перетворення в водних розчинах $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}$ –розчинник

При приготуванні травильних сумішей  $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}$ –розчинник після змішування компонентів розчини витримували протягом 40-60 хв до встановлення рівноваги хімічної реакції, що протікає між компонентами травника [131, 132]:



В бромвиділяючих сумішах при  $[\text{HNO}_3]/[\text{HBr}] > 0,8$  бром розчиняється в бромідній кислоті за схемою:  $\text{Br}_2 + \text{Br}^- \leftrightarrow \text{Br}_3^-$ ;  $2\text{Br}_2 + \text{Br}^- \leftrightarrow \text{Br}_5^-$  [99], при цьому утворюються розчини подібні за властивостями та складами травникам  $\text{Br}_2$  в  $\text{HBr}$ . Якщо співвідношення складає  $[\text{HNO}_3]/[\text{HBr}] < 0,9$ , то бром видаляється з розчину. На рисунку 5.13 схематично представлено області, в яких після настання хімічної рівноваги утворюються розчини  $\text{Br}_2$  в  $\text{HBr}$  (область I) та бром виділяється з розчину нітратної кислоти (область II).

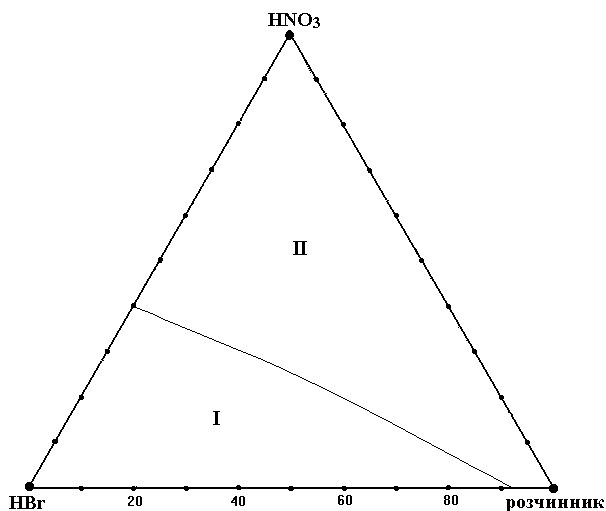


Рис. 5.13. Области складів водних розчинів  $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –розчинник, в яких після настання хімічної рівноваги утворюються розчини  $\text{Br}_2$  в  $\text{HBr}$  (область I) та суміші броду з розчином  $\text{HNO}_3$  (область II).

В залежності від співвідношення компонентів  $[\text{HNO}_3]/[\text{HCl}]$  в розчинах системи  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –розчинник міститься різна кількість хлору та нітрозилхлориду. Через велику леткість вміст хлору в травильній суміші важко передбачити, оскільки значна його кількість виділяється з розчину в зовнішнє середовище.

### 5.6.2. Хімічна взаємодія GaSb та GaAs з травильними композиціями $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}$ –розчинник

В загальному, хімічна реакція, що лежить в основі рідкофазного травлення напівпровідників  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  складається з 3-х етапів [135]: *розклад сполуки  $\text{AB} + 6\text{h}^+ = \text{A}^{3+} + \text{B}^{3+}$ , взаємодія з іонами  $\text{OH}^-$  травника до утворення  $\text{A}_2\text{O}_3$  та  $\text{B}_2\text{O}_3$  і розчинення оксидів в травильній суміші.* В результаті окиснення речовин  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  в багатьох випадках оксиду елемента **A** утворюється більше, ніж оксиду елемента **B**, відповідно до того, що загальна теплота реакції вища для елементів **A**. Це може призвести до збагачення міжфазної границі оксид/напівпровідник на елемент **V** групи.

Авторами роботи [136] встановлено, що при хімічному травленні InAs та InSb границя розподілу “*напівпровідник – власний оксид*” збагачується As(Sb) як в елементарній формі, так і у вигляді оксидів  $\text{As}_2\text{O}_3$  ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). За цими даними As та Sb присутні на поверхні і в аморфній, і в кристалічній формах, причому співвідношення цих форм визначається умовами травлення та послідовністю процесів окиснення, що протікають при кімнатній температурі. Проведені дослідження [137] показують, що після рідкофазного травлення GaAs на поверхні залишаються плівки, товщина яких залежить від швидкості травлення: чим вища швидкість травлення, тим тонші залишкові шари.

Згідно даних оже-електронної спектроскопії при травленні InSb в кислотних травниках поверхня збагачується стибієм, а травлення InAs в суміші 1 об. ч.  $\text{HCl}$  + 1 об. ч.  $\text{HNO}_3$  супроводжується збільшенням на поверхні вмісту індію [65].

Вивчення ІЧ-спектрів поглинання анізотропно травленого GaAs та InSb [138] в травниках на основі  $\text{HNO}_3$  дало змогу встановити, що на поверхні зразків галій арсеніду утворюються оксиди  $\text{As}_2\text{O}_3$ , при цьому атоми галію переходять в розчин. На поверхні зразків InSb утворюється оксид складу  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Безбарвні  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  або  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , що утворюються при взаємодії стибідів з сильними окиснювачами, є нерозчинними у воді. Тривалентний стибій, який може існувати в сильноокислих розчинах, легко гідролізується, утворюючи іони антимонілу, які при розведенні осідають у вигляді солей антимонілу (окисолей стибію) [45]. Тому у розчинах, збагачених на нітратну кислоту, спостерігається утворення нальотів, які, очевидно, є нерозчинними солями антимонілу.

В той же час  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  та  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  добре розчиняються в розчинах  $\text{HCl}$  [133]. Утворений трихлорид стибію гігроскопічний і розпливається на повітрі, а в концентрованій  $\text{HNO}_3$  він окиснюється до  $\text{Sb}^{5+}$ .

При розчиненні  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  в хлоридній кислоті утворюються гідроксохлоридні комплекси стибію (V) і  $\text{HSbCl}_6$ . З водою  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  утворює ряд гідратів, що містять від 1 до 6 молекул води на одну молекулу  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , проте певні гідратні форми нехарактерні, і білий аморфний осад ( $x\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ) змінює свій склад залежно від умов. Пентахлорид стибію гідролізується водою до стибідної кислоти, а трибромід стибію більш гігроскопічний, ніж трихлорид [45]. Саме тому в розчинах з великим вмістом хлоридної та бромідної кислот стибіди після травлення мають блискучу поверхню.

В концентрованій  $\text{HNO}_3$  триоксид стибію окиснюється з утворенням малорозчинної  $\text{HSbO}_3$ , а в розчинах тартратної, лактатної, ацетатної і інших органічних кислотах він розчиняється, тому в збагачених на  $\text{HNO}_3$  розчинах на поверхні зразків GaSb утворюються нальоти, а швидкість його травлення значно менша, ніж у випадку GaAs.

Після хімічної обробки в водних розчинах  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –розчинник та  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –розчинник, які збагачені на нітратну кислоту, одержується різна за своїми характеристиками поверхня пластин GaSb та GaAs. Так, наліт на поверхні галій стибіду більш насичений, і він утворюється в значно ширшому діапазоні розчинів,

ніж на поверхні галій арсеніду. Така відмінність пояснюється тим, що при взаємодії арсенідів з сильними окисниками утворюється не нерозчинний, як у антимонідів, оксид, а розчинна арсенова кислота: саме тому GaAs розчиняється швидше, ніж GaSb. Лише в сумішах систем  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –розчинник, збагачених на хлоридну кислоту, арсенід галію розчиняється повільніше, оскільки він, за даними [33], не реагує з хлоридною кислотою. Монокристалічний GaAs пасивується і в концентрованих розчинах нітратної кислоти.

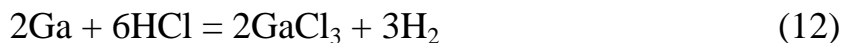
Меншу швидкість розчинення зразків галій стибіду в розчинах, збагачених на нітратну кислоту, ніж в збагачених на хлоридну кислоту пояснюють тим, що в першому випадку утворюватимуться нерозчинні  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  та  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , тоді як в другому –розчинні хлориди стибію [45].

В роботі [32] рентгенографічно досліджено хімічні склади поверхневих оксидів, утворених на поверхні GaAs, який був занурений в  $\text{HCl}$  і  $\text{HNO}_3$  при значеннях рН від 5 до 1. Склад утворених оксидів не залежав від типу травника та його кислотності. В  $\text{HCl}$  на поверхні GaAs не було виявлено сполуки хлору з  $\text{Ga}^{\text{I}}$  та  $\text{Ga}^{\text{I}}\text{--Ga}^{\text{I-III}}$ . Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) встановлено, що в результаті окиснення GaAs в рідкому або сухому середовищі утворюються оксиди складу  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  та  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Дослідженням РФС спектрів As після окиснення в сумішах  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$  дало змогу виявити, що As окиснюється до  $\text{As}^{5+}$ . Крім того, були виявлені піки  $\text{As}^{3+}$  та елементарного  $\text{As}^0$ . Також встановлено, що  $\text{Ga}^{3+}$  може знаходитися у формі  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  та  $\text{GaAsO}_4$ . Значення швидкості розчинення сполук галію в  $\text{HNO}_3$  вищі, ніж в  $\text{HCl}$  на незначну величину. Йони  $\text{Cl}^-$  не впливають на процес розчинення GaAs, тому що Ga не утворює сполук з ними. Нуклеофільний реагент  $\text{Cl}^-$  реагує з бідним на електрони Ga, та розчиняється через проміжну сполуку  $\text{Ga}^{\text{I}}\text{Cl}$ . В роботі [139] досліджено поверхневий шар зразків GaAs методом РФС. Результати вказують на зменшення вмісту галію в поверхневому шарі після обробки в кислих розчинах.

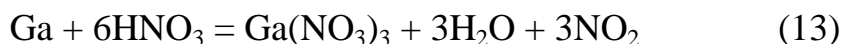
Таким чином, узагальнюючи вищенаведені відомості можна стверджувати, що на поверхні GaAs в результаті травлення розчинами окисників на поверхні крім елементарних Ga та As утворюються оксид галію ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) та оксиди арсену

(As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, H<sub>5</sub>As<sub>3</sub>O<sub>10</sub> і 2As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O). Всі оксиди арсену добре розчиняються у воді, а оксиди галію (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O) – не розчиняються у воді та малорозчинні у кислотах [137].

При взаємодії галію з HNO<sub>3</sub> утворюється оксид галію [140], а в HCl галій легко розчиняється з виділенням H<sub>2</sub> та утворенням відповідних солей [141]:



Нітратна кислота взаємодіє з Ga з виділенням NO<sub>2</sub>:



Наявність в травильній суміші органічних кислот сприяє переходу галію в розчин. Так, під час взаємодії галію з цитратною кислотою при pH = 2 утворюється галійкислий катіон C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>OGa(COOH)<sub>3</sub><sup>2+</sup>, який при підвищенні pH розчину гідролізується із утворенням галійцитратної кислоти C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>OGa(OH)<sub>2</sub>(COOH)<sub>3</sub> з послідовним утворенням одно-, двох- і трьохзаміщеної солі. Остання при pH ≈ 9 руйнується з утворенням галату натрію [142].

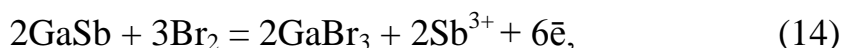
В розчинах, збагачених на Br<sub>2</sub>, як і при розчиненні індій стибіду в бромвмісних травниках [117] механізм взаємодії GaSb з травником є багатостадійним і включає в себе декілька паралельних процесів:

– окисно-відновна реакція  $\text{GaSb} + 3\text{Br}_2 = \text{GaBr}_3 + \text{SbBr}_3$ , в результаті якої приповерхнева область дифузійного шару травника насичується іонами Sb<sup>3+</sup>;

– реакція на опущений в травильний розчин пластині GaSb, де формуються області мікрокатодів (утворений стибій) і мікроанодів (GaSb, що розчиняється). Причиною виникнення мікроелектродів є кристалографічна неоднорідність поверхні кристалу, забруднення, локальні зміни концентрації травника та ін.

Реакції, що проходять на мікроелектродах можна записати у вигляді:

*на анодних ділянках (поверхня GaSb):*

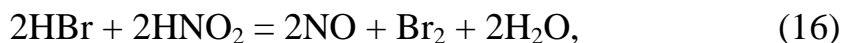


*на катодних (поверхня утвореного Sb):*

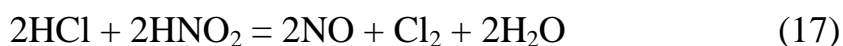


В результаті поверхня галій стибіду збагачується елементарним стибієм.

Різке зменшення швидкості розчинення зразків GaSb та GaAs може бути пояснено електрохімічним механізмом розчинення в  $\text{HNO}_3$  [99]. Процес, що звичайно сповільнений катодною реакцією (відновлення  $\text{HNO}_3$ , в якому каталізатором є  $\text{HNO}_2$ ). Бромідна кислота реагує з нітритною кислотою:



при цьому різко зменшується концентрація каталізатора та сповільнюється процес в цілому. По тій же причині зменшується швидкість розчинення зразків в розчинах, збагачених на хлоридну кислоту:



В залежності від співвідношення  $[\text{HNO}_3]/[\text{HBr}]$  в розчині, вплив взаємодії між компонентами розчину на швидкість розчинення відбувається по-різному. Найбільші швидкості розчинення GaAs та GaSb виявлено в області розчинів, в яких мольні співвідношення компонентів  $\text{HBr} : \text{HNO}_3 = (1-3) : 1$ , тому що це спричинює утворення найбільшої кількості елементарного броду, і процес розчинення зразків відбувається фактично в розчинах  $\text{Br}_2\text{--HBr}$ .

### 5.6.3. Особливості взаємодії арсенідів і антимонідів з розчинами окисників

Різниця в абсолютних значеннях швидкості розчинення арсенідів і антимонідів в розчинах, збагачених на нітратну кислоту, пояснюється різним механізмом розчинення [36]. Корозія арсенідів має електрохімічну природу та складається з двох реакцій, що протікають на поверхні напівпровідника: *анодної* – переходу атомів арсену і галію в розчин у вигляді іонів, і *катодної* – відновлення нітратної кислоти. Сумарна швидкість всього процесу розчинення арсенідів в розведених розчинах  $\text{HNO}_3$ , визначається катодною реакцією, а в концентрованих – анодною реакцією.

Розчинення стибідів проходить за хімічним окисно-гідратаційним механізмом, при якому одночасно протікають реакції окиснення поверхневих атомів та гідратація продуктів окиснення з переходом їх в розчин. Такі гетерогенні реакції кінетично пов'язані з процесами дифузії молекул розчинника з

об'єму розчину до поверхні твердого тіла і дифузії гідратованих продуктів окиснення стибідів у зворотньому напрямку. При низьких концентраціях  $\text{HNO}_3$  швидкість процесу лімітується швидкістю окиснення поверхневих атомів при відносно швидкому переході продуктів окиснення в розчин. При високих концентраціях процес розчинення лімітується дифузією  $\text{HNO}_3$  до поверхні стибідів. Криві, що характеризують кінетику розчинення арсенідів і стибідів в 4 н розчині  $\text{HNO}_3$  показують, що швидкість розчинення арсенідів росте з часом. Це пояснюється авторами [36] утворенням  $\text{HNO}_2$ , яка каталізує реакцію. Швидкість розчинення стибідів з часом зменшується, що пов'язано з утворенням на поверхні стибідних електродів пасивуючих плівок продуктів корозії.

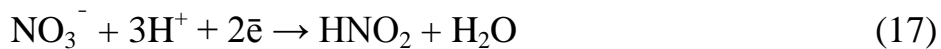
Аналіз корозійних середовищ дозволив встановити вибірковість розчинення сполук  $\text{A}^3\text{B}^5$  [36]. В розчин одночасно переходять іони обох компонентів, але переважає перехід в розчин компоненту **A**. Із збільшенням часу корозії кількісні співвідношення компонентів в розчині змінюються в сторону збільшення компоненту **B** для стибідів і **A** для арсенідів. Проте процентний вміст компоненту **A** в розчинах є більшим, ніж в кристалах до корозії, тому знижена корозійна стійкість арсенідів у порівнянні із стибідами може бути результатом вибіркового розчинення (утворення пасивуючих плівок продуктів розчинення на поверхні стибідних електродів).

Корозія GaAs в розчинах  $\text{HNO}_3$  зводиться до протікання на поверхні зразка двох реакцій (*окиснення арсеніду та відновлення окисника*) [34], які ідуть при одному і тому ж потенціалі та з однаковою швидкістю. При цьому анодна та катодна реакція не є незалежними, а сумарна швидкість процесу визначається швидкістю найбільш повільної реакції.

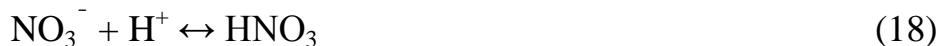
При концентрації нітратної кислоти більше 8 н (в розчині, що перемішується) галій арсенід пасивується. На поверхні зразків утворюється осад  $\text{As}_2\text{O}_3$ , що не розчинився. Додавання в розчин  $\text{HNO}_3$  тартратної, цитратної або оксалатної кислоти сприяє розчиненню  $\text{As}_2\text{O}_3$ , що утворюється, значно підвищуючи швидкість саморозчинення. При цьому максимум швидкості зміщується, як і при перемішуванні, в область 8 н розчинів  $\text{HNO}_3$ .



На поверхні галій арсеніду та в прилеглому до нього шарі розчину проходять наступні процеси відновлення нітратної кислоти, що відповідають загальній реакції [35]:

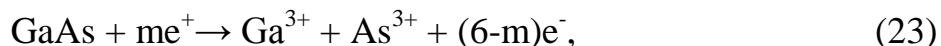


Дана реакція проходить через ряд стадій:



Стадія (21) є *катодною реакцією* та лімітує швидкість катодного відновлення нітратної кислоти, але вона залежить від найбільш повільної стадії (19).

*Анодна реакція* може бути представлена у вигляді:



де  $m$  – число дірок, що приймають участь в переході у розчин одного атому галію та одного атому арсену.

В розчинах 10-12 н  $\text{HNO}_3$  на поверхні GaAs виникають товсті, рихлі плівки. Лімітуючою реакцією процесу саморозчинення в цій області концентрацій є не *катодна*, а *анодна реакція* (23).

Корозія індій стибіду в розчинах 4 н  $\text{HNO}_3$  відбувається з гальмуванням в часі [28]. Це свідчить про утворення на InSb захисних плівок, що складаються з малорозчинних продуктів корозії. Солі  $\text{Sb}^{3+}$  схильні до гідролізу, в результаті якого утворюються основні погано розчинні солі. Колориметричний аналіз корозійних середовищ показав, що в розчин переходить переважно галій. Подібні процеси можуть мати місце і на поверхні GaSb. При цьому в поверхневому шарі галій стибіду з часом накопичується більш стійкий стибій.

### 5.7. Вибір та оптимізація складів травильних композицій $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}$ –розчинник для хімічної обробки поверхні GaSb та GaAs

Вибір оптимальних складів поліруючих травильних композицій для хімічного полірування GaSb та GaAs проведено на основі побудови відповідних діаграм Гіббса (поверхонь однакових швидкостей травлення), за допомогою яких встановлено концентраційні залежності швидкості травлення і розмежовано області поліруючих та неpolіруючих розчинів.

При вивченні травильних композицій  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –розчинник при температурі 293 К та швидкості обертання диску  $110 \text{ хв}^{-1}$  для обробки GaSb та GaAs було визначено склади поліруючих розчинів та умови ХДП монокристалів цих сполук. Встановлено, що області поліруючих травників для GaSb існують у травильних композиціях  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –вода(ацетатна, лактатна, тартратна кислота), в яких в залежності від співвідношення вихідних компонентів швидкість травлення змінюється в широких межах (від 0,5 до 20 мкм/хв). Для полірування зразків GaAs із швидкістю розчинення матеріалу 0,5-2 мкм/хв можна використовувати вузьку область складів водних розчинів  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –ацетатна кислота.

На рис. 5.14 приведені профілограми поверхонь GaSb (а, б) та GaAs (в) після обробки в деяких розроблених травильних композиціях  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –розчинник. Видно, що значення  $R_z$  відповідають мікрорельєфу хімічно полірованої поверхні напівпровідникових підкладок.

Склади поліруючих травильних композицій для GaSb та GaAs на основі водних розчинів  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –розчинник, які можуть знайти практичне використання, приведені в табл. 5.1. Особливий інтерес представляють розчини з низькою швидкістю травлення ( $0,5 < \nu < 2,5 \text{ мкм/хв}$ ) (табл. 5.2), оскільки їх можна використовувати для контрольованого зняття тонкого шару напівпровідникового матеріалу, травлення напівпровідникових плівок та фінішної обробки кристалів.

Після обробки зразків GaSb в травильних композиціях  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ –розчинник, представлених в табл. 5.3, їх поверхня покривається сірим нальотом, який, ймовірно, є пасивуючою плівкою. Але наступна їх обробка розчином складу

30 об. %  $\text{HNO}_3$  + 70 об. %  $\text{HCl}$  протягом 2 с призводить до появи на поверхні дзеркального блиску.

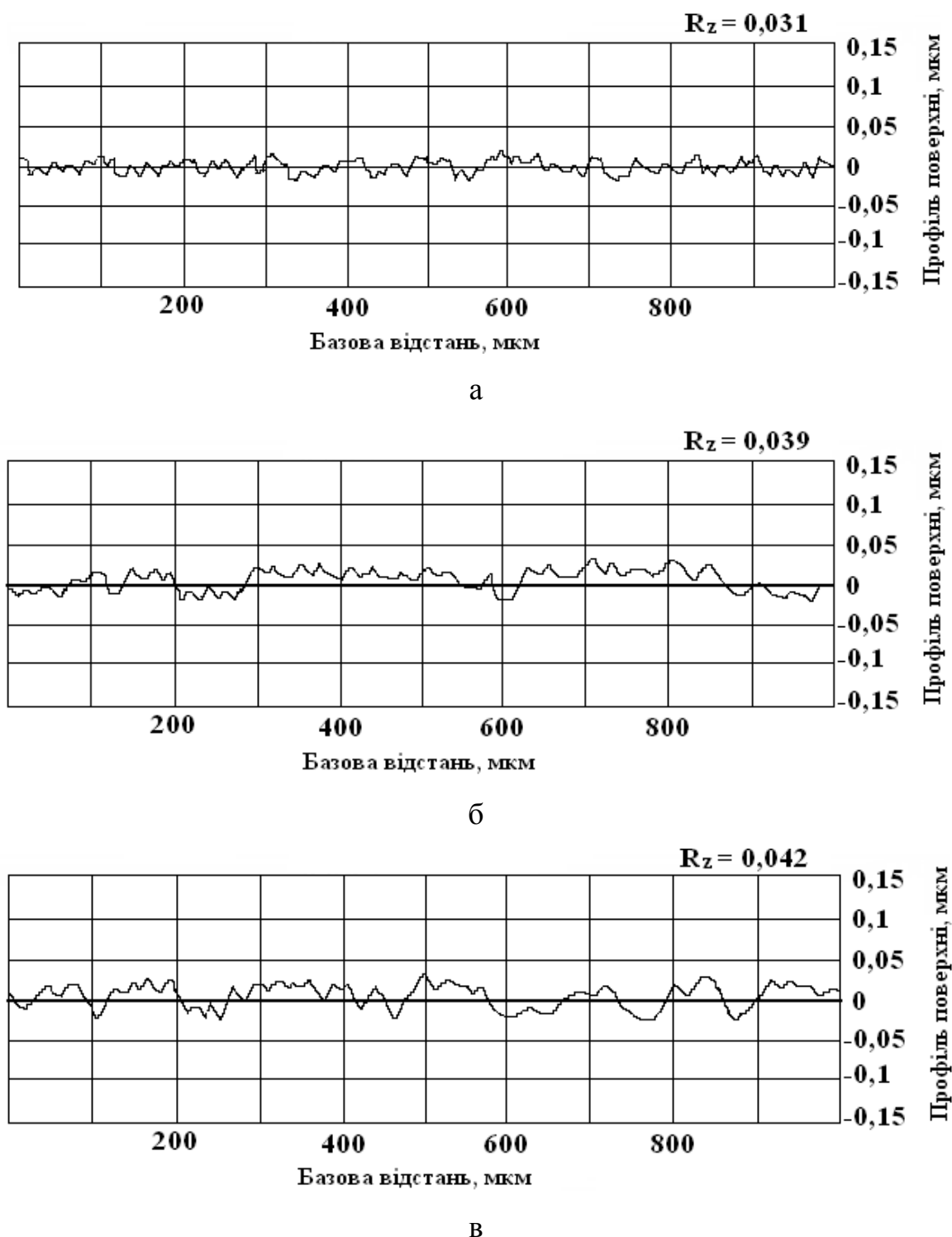


Рис. 5.14. Шорсткість поверхні GaSb після обробки в розчинах складів 30 об.%  $\text{HNO}_3$ +10 об.%  $\text{HCl}$ +60 об.%  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  (а), 20 об.%  $\text{HNO}_3$ +10 об.%  $\text{HCl}$ +70 об.%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (б) та GaAs після обробки в розчині складу 20 об.%  $\text{HNO}_3$ +50 об.%  $\text{HCl}$ +30 об.%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (в).

Таблиця 5.1

**Склади поліруючих травильних композицій  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –органічна кислота для ХДП GaSb та GaAs ( $T = 293 \text{ K}$  та  $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ )**

Система розчинів	Склади травників, об. %	Швидкість ХДП, мкм/хв	Механізм лімітування розчинення
<b>GaSb</b>			
$\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ – $\text{H}_2\text{O}$	(10-30):(10-60):(40-80)	0,5-9	змішаний
$\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –ацетатна кислота	(10-30):10:(60-80)	3-20	змішаний
$\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –лактатна кислота	(10-30): (10-50):(40-60)	0,5-7	кінетичний
$\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –тарtratна кислота*	(25-30):(10-30):(45-60)	1-7	змішаний
<b>GaAs</b>			
$\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –ацетатна кислота	(17-25):(30-60):(24-45)	0,1-2	дифузійний

\* поліруючі властивості проявляються при  $T = 293 \text{ K}$  та  $\gamma = 50 \text{ хв}^{-1}$

Таблиця 5.2

**Склади поліруючих сумішей для травлення і фінішної обробки монокристалів та плівок GaSb та GaAs методом ХДП**

№ п/п	Склад травника (об. %)	Швидкість травлення мкм/хв
<b>GaSb</b>		
1	$10\text{HNO}_3 : 10\text{HCl} : 80\text{H}_2\text{O}$	0,5
2	$10\text{HNO}_3 : 30\text{HCl} : 60\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	0,8
3	$10\text{HNO}_3 : 30\text{HCl} : 60\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	1
<b>GaAs</b>		
1	$20\text{HNO}_3 : 50\text{HCl} : 30\text{CH}_3\text{COOH}$	1,8

Таблиця 5.3

**Склади травильних композицій  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –органічна кислота, в яких поверхня GaSb полірується з одночасним утворенням пасивуючої плівки**

Система розчинів	Склади травників, об. %	Швидкість розчинення, мкм/хв	Механізм лімітування розчинення
$\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –ацетатна кислота	(50-70):10:(20-40)	3-20	дифузійний
$\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –лактатна кислота	(50-70):10:(20-40)	5-12	дифузійний
$\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –цитратна кислота	(50-80):10:(10-40)	1-15	дифузійний
$\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ –тарtratна кислота	(45-75):(10):(15-45)	1-15	дифузійний

Склади поліруючих травильних композицій  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –розчинник для зразків GaSb (швидкість ХДП складає 5-20 мкм/хв) та GaAs (швидкість ХДП 4-480 мкм/хв) приведені в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4

**Склади поліруючих для GaSb та GaAs травильних композицій  $\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –органічна кислота ( $T = 293 \text{ K}$  та  $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$ )**

Система розчинів	Склади травників, об. %	Швидкість розчинення, мкм/хв
<b>GaSb</b>		
$\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –лактатна кислота	(18-40):(16-25):(40-60)	5-20
<b>GaAs</b>		
$\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ – $\text{H}_2\text{O}$	(12-17):(35-75):(0-15)	200-480
$\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –ацетатна кислота	(10-60):(15-70):(0-60)	4-200
$\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –оксалатна кислота	(12-40):(35-80):(0-45)	70-300
$\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –тарtratна кислота	(12-40):(18-80):(0-60)	30-405
$\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –лактатна кислота	(12-55):(32-73):(0-45)	10-240
$\text{HNO}_3$ – $\text{HBr}$ –цитратна кислота	(12-50):(30-80):(0-45)	10-420

Для хімічного полірування галій стибіду із швидкістю 5-20 мкм/хв можна запропонувати травильні композиції  $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –лактатна кислота, які збагачені на лактатну кислоту, а для GaAs – збагачені органічною кислотою травильні суміші, швидкість ХДП в яких має значення до 30 мкм/хв.

Травильні розчини для ХДП слід готувати безпосередньо перед обробкою напівпровідникового матеріалу, додержуючись порядку змішування компонентів. Оскільки під час приготування таких травників проходить бурхлива реакція і інтенсивно виділяється пара бромиду, колбу з сумішшю необхідно постійно охолоджувати холодною водою. Перед розчиненням напівпровідників всі розчини потрібно витримувати 60 хв для досягнення рівноваги хімічної реакції, яка протікає при взаємодії компонентів травника. Полірування зразків необхідно проводити на установці для ХДП при  $\gamma = 110 \text{ хв}^{-1}$  і  $T = 298 \text{ К}$ . Процес травлення в бромвиділяючих розчинах закінчують вилученням зразків із травильного розчину з їх наступним промиванням 0,01 М розчином  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  для повного розчинення бромиду з поверхні пластини і великою кількістю дистильованої води. Після промивки зразки висушують потоком сухого повітря. При невиконанні технологічних режимів обробки значно погіршується якість оброблюваної поверхні.

Проведені в даній роботі систематичні дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії GaSb та GaAs з галогенвиділяючими водними розчинами  $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}$ –розчинник дали змогу розробити та оптимізувати цілу серію травильних композицій для хімічного травлення та полірування вказаних напівпровідників. При цьому використання наукового підходу до створення відповідних травильних сумішей та підбору режимів обробки монокристалів і плівок дозволило значно вдосконалити технологічні операції з підготовки поверхні напівпровідникових кристалів.

## Висновки до розділу 5

Охарактеризовано і узагальнено основні особливості розчинення монокристалів GaSb та GaAs в галогенвиділяючих травильних водних розчинах

$\text{HNO}_3\text{--HBr(HCl)}$ –розчинник. З’ясовано вплив розчинника та вмісту води в травильних композиціях на швидкість хімічного полірування та концентраційні межі поліруючих розчинів, встановлено зв’язок між якісними характеристиками поверхні зразків GaSb та GaAs після хімічної обробки в досліджуваних травильних сумішах та можливими хімічними реакціями, які відбуваються під час їх хімічного розчинення.

На основі аналізу експериментальних результатів температурної залежності швидкості травлення GaSb та GaAs в розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HBr(HCl)}$ –розчинник встановлено існування в кінетиці хімічного розчинення *компенсаційної ефекту*, тобто лінійної залежності логарифму передекспоненційного множника від уявної енергії активації. Зроблено припущення, що така залежність повинна мати місце і при хімічному травленні напівпровідникових сполук інших типів.

Отримані в роботі експериментальні результати дали можливість вперше запропонувати, розробити та оптимізувати серію галогенвиділяючих травильних композицій для різноманітних технологічних обробок GaSb та GaAs з різною швидкістю полірування.

## ВИСНОВКИ

1. Досліджено характер хімічного розчинення поверхні монокристалів GaSb та GaAs в водних галогенвиділяючих розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}$ –розчинник, побудовано поверхні однакових швидкостей травлення (діаграми Гіббса) та визначено межі існування областей поліруючих і неpolіруючих розчинів.

2. Виміряно потенціали саморозчинення електродів Ga, Sb та GaSb і показано, що значення електродних потенціалів саморозчинення зразків Ga та GaSb збільшується в ряду розчинів  $\text{HNO}_3\text{--HCl-вода} > \text{HNO}_3\text{--HCl-лактатна кислота} > \text{HNO}_3\text{--HCl-ацетатна кислота}$ . Потенціал електроду із Sb є позитивним (досягає максимальних значень в сумішах, збагачених на  $\text{HNO}_3$ ), що свідчить про контроль процесу травлення GaSb в досліджуваних системах розчиненням утвореної на поверхні Sb.

3. Встановлено вплив органічних розчинників (ацетатна, лактатна, цитратна, оксалатна та тарtratна кислоти) на процес хімічного травлення GaSb та GaAs і поліруючі властивості розчинів. Визначено, що для GaSb найкращі поліровані поверхні отримуються при використанні травильних композицій  $\text{HNO}_3\text{--HCl-лактатна кислота}$ , а для GaAs в розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HBr-цитратна кислота}$ .

4. Показано, що в бромвиділяючих травильних композиціях розчинення зразків GaSb та GaAs відбувається із значно вищою (до 450 мкм/хв) швидкістю ніж в хлорвиділяючих (до 110 мкм/хв). У сумішах всіх досліджуваних систем швидкість розчинення збільшується із зменшенням вмісту розчинника.

5. Запропоновано для хімічної обробки GaAs використовувати бромвиділяючі травильні композиції на основі водних розчинів  $\text{HNO}_3\text{--HBr-органічна кислота}$ , у яких бром виділяється в результаті взаємодії вихідних компонентів, а його вміст може до певної міри регулюватись введенням різноманітних органічних розчинників.

6. Для хімічного травлення GaSb запропоновано використовувати новий клас травильних розчинів: травильні композиції на основі водних розчинів  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$ , в яких швидкість полірування можна регулювати введенням різної кількості органічної кислоти.



7. Встановлено існування компенсаційної залежності в кінетиці хімічного травлення GaSb та GaAs в водних розчинах  $\text{HNO}_3\text{--HCl(HBr)}$ –розчинник.

8. На основі вимірювання швидкості розчинення та результатів профілографічного аналізу розроблено серію хлорвиділяючих та бромвиділяючих травильних композицій для різних технологічних обробок GaSb та GaAs і оптимізовано склади травників та технологічні режими проведення операцій хімічної модифікації поверхні вказаних напівпровідникових матеріалів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников / Луфт Б.Д., Перевошиков В.А., Возмилова Л.Н. и др. – М.: Радио и связь, 1982. – 136 с.
2. Сангвал К. Травление кристаллов. Теория, эксперимент, применение. – М.: Мир, 1990. – 496 с.
3. Phatak S.B., Kelner G. Material selective chemical etching in the system InGaAsP/InP // J. Electrochem. Soc. – 1979. – Vol. 126, № 2. – P. 287-292.
4. Aspnes D.E., Studna A.A. Chemical etching and cleaning procedures for Si, Ge and some III-V compound semiconductors // Appl. Phys. Lett. – 1981. – Vol. 39, № 4. – P. 316-318.
5. Sik H., Driad R., Juhel M., Harmand J.C., Launay P., Alexandre F.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  preepitaxial treatment for GaAs chemical beam epitaxial regrowth // J. Vac. Sci. Technol. – 1996. – Vol. 14, № 1. – P.147-151.
6. Aurret F.D., Goodman S.A., Myburg G., Meyer W.E. Electrical characteristics of Ar-ion sputter-induced defects in epitaxially grown *n*-GaAs // J. Vac. Sci. Technol. – 1992. – Vol. 10, № 6. – P. 2366-2370.
7. Watanabe H., Matsui S. Low-damage electron-beam assisted dry etching of GaAs and AlGaAs using electron cyclotron resonance plasma electron source // J. Vac. Sci. Technol. – 1993. – Vol. 11, № 6. – P. 2288-2293.
8. Akita K., Taneya M., Sugimoto Y., Hidaka H. Photoluminescence intensities from GaAs immersed in HCl aqueous solutions diluted with organic solvents // J. Electrochem. Soc. – 1990. – Vol. 137, № 7. – P. 2081.
9. Немчин А., Добош Л., Давид Л. Электрохимическая полировка материалов на основе полупроводниковых соединений // Неорган. материалы. – 2000. – Т. 36, № 10. – С. 1159-1164.
10. Hsieh H.F., Shih P.C. Synergism between chloride and photons in the InP dissolution mechanism // J. Electrochem. Soc. – 1990. – Vol. 137, № 5. – P.1348-1353.

11. Fiedler F., Schlachetzki A., Klein G. Material-selective etching of InP and an InGaAsP alloy // J. Mater. Sci. – 1982. – № 17. – P. 2911-2918.
12. “Double heterostructure lasers” in GaInAsP alloy semiconductors / Suematsu Y., Iga K., Kishino K. – New York: Wiley, T.P. Pearsall Ed., 1982. – 468 p.
13. Edwards-Shea L. A reliable method for the etching of vee-grooves in indium phosphide // GEC Journal of Research. – 1985. – Vol. 3, № 1. – P. 55-57.
14. Jenkins P., Landis G.A. Surface etching for light trapping in encapsulated InP solar cells // 3<sup>rd</sup> Intern. Conf. on Indium Phosphide and Related Materials. – Cardiff (Wales, UK). – 1991. – P. 164-167.
15. Moriki K., Iga K., Uchida M., Wakao K., Kunikane T. 1.3  $\mu\text{m}$  wavelength mode controlled GaInAsP/InP etched laser // Electron. Lett. – 1981. – № 17. – P. 559-650.
16. Huo T.C., Wynn J.D., Napholtz S.G., Lenzo F.R., Wilt D.P. A novel etch mask process for the etching of (011) oriented facet V-grooves in indium phosphide (100) wafers // J. Electrochem. Soc. – 1987. – Vol. 134, № 11. – P. 2850-2856.
17. Hsieh H.F., Yeh C.C., Shih H.C. The dependence of the etching properties of illuminated InAs, GaP, and other III-V semiconductors in concentrated HCl solutions on the formation of chloro complexes // J. Electrochem. Soc. – 1993. – Vol. 140, № 2. – P. 463-467.
18. Киси Ю., Окадзина Д., Фудзицу К. Способ предварительной обработки кристаллов полупроводников // Япония. – № 56–210861; Заявл. 28.12.1981.; Оpubл. 08.07.83.
19. Tadayon B., Kyono C.S., Fatemi M., Tadayon S., Mittereder J.A. Extremely low specific contact resistivities for p-type GaSb, grown by molecular beam epitaxy // J. Vac. Sci. Technol. – 1995. – Vol. 13, № 1. – P. 1-3.
20. Lin C.L., Su Y.K., Se T.S., Li W.L. Variety transformation of compound at GaSb surface under sulfur passivation // Jap. J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. B37, № 12. – L1543-L1545.

21. Мазуркевич Я.С., Зозуля Н.И., Костюк Л.С. Травление и некоторые свойства плоскостей {111} InSb // Изв. АН СССР Неорган. материалы. – 1975. – Т. 11, № 4. – С. 611-616.
22. Da Silva F.W.O., Raisin C., Silga M., Nouaoura M., Lassabatere L. Chemical preparation of GaSb (001) substrates prior to MBE // Semicond. Sci. Technol.– 1989. – Vol. 4, № 7. – P. 565-569.
23. Губарев А.В., Парфёнов Г.С. Влияние дефектов решётки на кинетику растворения антимонида галлия в азотной кислоте. Исследование механизма действия ингибиторов кислотной коррозии металлов // Уч. зап. Омского пед. ин-та. – 1967. – Вып. 26. – С. 238-248.
24. Michel C., Ehrhardt J.J. Oxidation of n-InP by nitric acid // Electron. Lett. – 1982. – Vol. 18, № 7. – P. 305-307.
25. Krawczyk S.K., Garriques M., Bouredoucen H. Study of InP surface treatments by scanning photoluminescence microscopy // J. Appl. Phys. – 1986. – Vol. 60, № 1. – P. 392-395.
26. Bertrand P.A. XPS study of chemically etched GaAs and InP // J. Vac. Sci. and Technol. – 1981. – Vol. 18, №1. – P. 28-33.
27. Томашик З.Ф., Даниленко С.Г., Томашик В.Н., Кусяк Н.В. Взаимодействие арсенида и антимонида индия с водными растворами азотной кислоты // Неорган. материалы – 2000. – Т. 36, № 2. – С. 153-156.
28. Губарев А.В., Парфёнов Г.С. Коррозионная стойкость и электрохимическое поведение антимонида индия в кислых средах. Исследование механизма действия ингибиторов кислотной коррозии металлов // Уч. зап. Омского пед. ин-та. – 1967. – Вып. 26. – С. 257-265.
29. Phatak S.B., Kelner G. Material selective chemical etching in the system InGaAsP/InP // J. Electrochem. Soc. – 1979. – Vol. 126, № 2. – P.287-292.
30. Podlesnik D.V., Gilgen H.H., Osgood R.M. Deep-ultraviolet induced wet etching of GaAs // Appl. Phys. Lett. – 1984. – Vol. 45, № 5. – P. 563-565.

31. Fink T., Osgood R.M. Light-induced selective etching of GaAs in AlGaAs/GaAs heterostructures // J. Electrochem. Soc. – 1993. – Vol. 140, № 4. L73-L74.
32. Hsieh H.F., Shih H.C. The electrochemical nature of GaAs in acids: a comparison with InP // J. Electrochem. Soc. – 1991. – Vol. 138, № 7. – P. 1965-1970.
33. Кировская И. А. Химический состав и электрические свойства реальной поверхности арсенида галлия. // Журнал физ. химии – 1984. – Т. 58, №6 – С. 1442-1445.
34. Губарев А.В., Парфёнов Г.С. Исследование кинетики травления арсенида галлия и арсенида индия в растворах азотной кислоты. Сборник. Исследование механизма действия ингибиторов кислотной коррозии металлов // Уч. зап. Омского пед. ин-та. – 1968. – Вып. 35. – С. 150-158.
35. Губарев А.В., Парфёнов Г.С. О кинетике саморастворения арсенида галлия в азотной кислоте. Исследование механизма действия ингибиторов кислотной коррозии металлов // Уч. зап. Омского пед. ин-та. – 1967. – Вып. 26. – С. 249-256.
36. Парфёнов Г.С., Губарев А.В.. О некоторых закономерностях коррозионного поведения алмазоподобных полупроводников типа  $A^3B^5$  // Уч. зап. Омского пед. ин-та. – 1967. – Вып. 26. – С. 266-274.
37. Shih H.C., Hsieh H.F. Electrochemical processes of InP in  $HNO_3$  and HCl in the Dark // J. Electrochem. Soc. – 1991. – Vol. 138, № 5. – P. 1304-1309
38. Губарев А.В., Парфёнов Г.С.. Исследование кинетики травления антимонида индия в азотнокислых растворах винной, лимонной и щавелевой кислот. // Уч. зап. Омского пед. ин-та. – 1968. – Вып. 35. – С. 159-165.
39. Даниленко С.Г. Розробка травильних композицій та технологічних процесів формування полірованих поверхонь підкладок арсеніду та антимоніду індію для приладів ІЧ-техніки // Дис. ... канд. техн. наук. – К., 2000. – 198 с.
40. Gatos H.C., Lavine M.C. Etching behavior of the {110} and {100} surfaces of InSb // J. Electrochem. Soc. – 1960. – Vol. 107, № 5. – P. 433-436.

41. Aurret F.D. An AES Evaluation of cleaning and etching methods for InSb // J. Electrochem. Soc. – 1982. – Vol. 129, № 12. – P. 2752-2755.
42. Doerschel J., Geissler U. Characterization of extended defects in highly Te-doped (111) GaSb single crystals grown by the Czochralski technique // J. Cryst. Growth. – 1992. – Vol. 121, № 4. – P. 781-789.
43. Stepanek B., Sestakova V. Indium and nitrogen doping of GaSb single crystal // J. Cryst. Growth. – 1992. – Vol. 123, № 1-2 – P. 306-308.
44. Venables J.D., Broudy R.M. Dislocations and selective etch pits in InSb // J. Appl. Phys. – 1958. – Vol. 29, № 7 – P. 1025-1028.
45. Травление полупроводников: Пер. с англ. Горин С.Н. – М.: Мир, 1965. – 384 с.
46. Adachi S., Kunishige Oe. Chemical etching characteristics of (001) GaAs // J. Electrochem. Soc. – 1983. – Vol. 130, № 12. – P.2427-2435.
47. Ruberto M.N., Zhang X., Scarmozzino R., Willner A.E., Podlesnik D.V., Osgood R.M. The laser-controlled micrometer-scale photochemical etching of III-V semiconductors // J. Electrochem. Soc. – 1991. – Vol. 138, № 4. – P.1174-1185.
48. White J.G., Roth W.C. Polarity of gallium arsenide single crystals // J. Appl. Phys. – 1959. – Vol. 30. – P. 346-347.
49. Томашик З.Ф., Даниленко С.Г., Томашик В.Н.. Растворение арсенида и антимонида индия в растворах  $\text{HNO}_3\text{--HCl}$  // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 1999. – Вып. 34. – С. 60-65.
50. Kodama M., Ryoji A., Kimata M. Surface cleaning of GaSb (100) substrates for molecularbeam epitaxy // Jap. J. Appl. Phys. – 1984. – Vol. 23, № 12. – P. 1627-1658.
51. Nishinaga T., Ge P., Huo C., He J., Nakamura T. Melt growth of striation and etch pit free GaSb under microgravity // J. Cryst. Growth. – 1997. – Vol. 174, № 1-4. – P. 96-100.

52. Costa E.M., Dedavid B.A., Mueller A. Investigations of structural defects by etching of GaSb grown by the liquid encapsulated Czochralski technique // Mater. Sci. Eng. – 1997. – Vol. B44, № 1-3. – P. 208-212.
53. Vasquez R.P., Lewis B.F., Grunthaner F.J. Cleaning chemistry of GaAs (100) and InSb (100) substrats for molecular beam epitaxy // J. Vac. Sci. and Technol. – 1983. – Vol. 131, № 3. – P. 791-794.
54. Hayakawa Y., Kumagawa M. Spreading resistant of InSb crystals pulled under ultrasonic vibrations // Jap. J. Appl. Phys. – 1983. – Vol. 22, № 6. – P.1069.
55. Klem J.F., Tsao J.Y., Reno J.L., Datye A., Chadda S. Thermal desorption of InSb surface oxides // J. Vac. Sci. Technol. – 1991. – Vol. 9, № 6. – P. 2996- 2998.
56. Aytac S., Schlachetzki A., Prehn H.J. Thinning of InP by chemical etching // J. Mater. Sci. Lett. – 1983. – № 2. – P. 447-450.
57. Adachi S., Kawaguchi H. Chemical etching characteristics of (001) InP // J. Electrochem. Soc. – 1981. – Vol. 128, № 6. – P. 1342-1349.
58. Басюк Е.В., Горбач Т.Я., Котова Н.В. и др. Обработка поверхности фосфида индия серной кислотой // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. – 1988. – Вып. 3(232). – С. 56-59.
59. Дмитрук Н.Л., Басюк Е.В., Колбасов Г.Я. и др. Атомный состав и фоточувствительность микрорельефных поверхностей InP в контакте с электролитом // Поверхность: Физика, химия, механика. – 1993. – № 5. – С. 91-96.
60. Szaplanczay A., Fox K., Dymont J.C. Mirror formation by chemical etching and microcleaving of InP-based lasers // Can. J. Phys. – 1987. – Vol. 65, № 12.– P. 937–944.
61. Ito K., Ito H. Growth of p-type InP single crystals by the temperature gradient method // J. Cryst. Growth. – 1978. – Vol. 45. – P. 248–251.
62. Mullin J.B., Royle A., Straughan B.W. The preparation and electrical properties of InP crystals grown by liquid encapsulation // Inst. Phys. Conf. Ser. – 1971. – No. 9. – P. 41–49.

63. Colliver D.J. Compound semiconductor technology. – Artech House, Inc., Dedham, MA., 1976. – P. 304.
64. Hsieh H.F., Shih H.C. Sinergism between chloride and photons in the InP dissolution mechanism // J. Electrochem. Soc. – 1990. – Vol. 137, № 5. – P. 1348-1353.
65. Штабнова В.Л., Кировская И.А. Химический состав поверхности соединений  $\text{InB}^V$  // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1989. – Т. 25, № 2. – С. 207-211.
66. Adachi S., Noguchi Y., Kawaguchi H. Chemical etching of InGaAsP/InP DH wafer // J. Electrochem. Soc. – 1982. – Vol. 129, № 5. P. 1053-1061.
67. Theil F.A., Barns R.L. Etching and X-ray diffraction studies of the III-A and III-B faces of GaInAsP crystals // J. Electrochem. Soc. – 1979. – Vol. 126, № 7. – P. 1272-1274.
68. Williamson J.B., Carey K.W. Dopant-type selective electroless photoetching of Zn-diffused InP and InGaAs/InP heterostructures // J. Electrochem. Soc. – 1993. – Vol. 140, №7. – P. 2125-2128.
69. Berdinskikh T., Ruda H.E., Mei X.Y., Buchanan M. A kinetic study of structured surface relief patterning of GaP (111) // J. Electron. Mater. – 1998. – Vol. 27, №3. – P. 114-121.
70. Uragaki T., Yamanaka H., Inoue M. Selective etching of GaP crystals with hot phosphoric acid // J. Appl. Electrochem. – 1976. – Vol. 123, № 4. – P. 580-582.
71. Kaminska E., Piotrowska A., Kaminska A., Klimkiewicz M. Etching procedures for GaP surfaces // Surf. Technol. – 1981. – Vol. 12, № 2. P. 205-215.
72. Пшеничнов Ю.П. Выявление тонкой структуры металлов // М. : Металлургия, 1974. – 528 с.
73. Dewald J.F. The kinetics and mechanism of formation of anode films on single crystal InSb // J. Electrochem. Soc. – 1957. – Vol. 104, № 4. – P. 244-251.
74. Faur M., Jenkins P. Study of surface passivation on InP // Surface and Interface Anal. – 1990. – Vol. 15, № 12. – P. 745-750.



75. Kodama M. Improvement of reverse leakage current characteristics of GaSb and  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ /GaSb diodes grown by MBE // Solid-State Electron. – 1994. – Vol. 37, №8. – P. 1567-1569.
76. O'Connor J., Dvorsky E., Hier H., Warren P. Rapid controlled thinning of Gallium Arsenide // J. Electrochem. Soc. – 1988. – Vol. 135, №. 1. – P.190-193.
77. Liu W.K., Yuen W.T., Stradling R.A. Preparation of InSb substrates for molecular beam epitaxy // J. Vac. Sci. and Technol. B – 1995. – Vol. 13, № 4. – P. 1539-1545.
78. Yu Fujun, Zhang Yuejin. Effect of chemical etching on the surface of indium antimonide // Chin. J. Infrared Res. – 1984. – Vol. 3, № 2. – P. 111-116.
79. Bregman J., Shapira Y., Calahorra Z. Correlations between the chemical and electronic structure of thermally treated anodized InSb // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1987. – Vol. 5, № 4. – P.1432-1436.
80. Faust J.W., Jr. Sagar A., John H.F. Molten metal etches for the orientation of semiconductors by optical techniques // J. Electrochem. Soc. – 1962. – Vol. 109, № 9. – P. 824-828.
81. Warekois E.P., Metzger P.H. X-ray method for the differentiation of {111} surfaces in  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  semiconducting compounds // J. Appl. Phys. – 1959. – Vol. 30, № 7. – P. 960-962.
82. Korwin-Pawlowski M.L., Heassell E.L. Characteristics of MOS capacitors formed on *p*-type InSb // Phys. Stat. Sol. – 1974. – Vol. 24, № 2. – P. 649-655.
83. Tomashik Z.F., Danylenko S.G., Tomashik V.N., Kravetski M.Yu. Chemical dissolution of indium arsenide in the  $\text{Br}_2\text{--HBr}$  solutions // Semiconductor Physics, Quantum electronics & Optoelectronics. – 1999. – Vol. 2, № 4. – P.73-75.
84. Данилов В.И., Сафонов А.А., Бенедиктов Ю.А., Аншон А.В. Нарушенный слой в подложках  $\text{CdSnAs}_2$ , InAs, GaSb приготовленных для жидкостной эпитаксии // Электронная техника. Сер. Материалы. – 1980. – вып. 4. – С. 48-52.

85. Chu S.N., Jodlauk C.M., Ballman A.A. New dislocation etchant for InP // J. Electrochem. Soc. – 1982. – Vol. 129, № 2. – P.352-354.
86. Notten P.H.L., Damen A.A.J.M. The electrochemistry of InP in Br<sub>2</sub>/HBr solutions and its relevance to etching behavior // Appl. Surf. Sci. – 1987. – Vol. 28, № 4. – P. 331-344.
87. Ganeau C. Determination of the [110] and [110] directions on (100) GaSb and GaSb based wafers // J. Electrochem. Soc. – 1986. – Vol. 133, № 12. – P. 2658-2659.
88. Clarke R.C., Robertson P.S., Vere A.W. A preliminary study of dislocations in indium and gallium phosphides // J. Mater. Sci. – 1973. – Vol. 8, № 9. – P. 1349-1354.
89. Любченко А.В., Сукач А.В., Олейник Г.С. ИК фоточувствительные структуры на основе InAs и их обнаружительная способность при комнатной температуре // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 1999. – Вып. 34. – С. 100-108.
90. Chu S. N., Jodlauk C. M., Ballwan A.A. New dislocation etchants for InP // J. Electrochem. Soc. – 1982. – Vol. 129, № 2. – P.352-354.
91. Томашик В.Н., Сава А.А. Взаимодействие теллура и теллурсодержащих полупроводниковых соединений с азотнокислыми растворами бромистоводородной кислоты // Изв. АН. СССР. Неорган. материалы. – 1992. – Т. 26, № 2. – С. 324-328.
92. Inamura E., Miyamoto Y. Wet chemical etching for ultrafine periodic structure: Rectangular InP corrugations of 70 nm pitch and 100 nm depth // MicroProcess'89: Proc. Int. Symp. Microprocess Conf. Koke. July 2–5. – Tokyo. – 1989. – P. 209-212.
93. Fornari R., Kumar J., Curti M., Zuccalli G. Growth and properties of bulk InP doubly doped with cadmium and sulfur // J. Cryst. Growth. – 1989. – Vol. 96, № 4. – P. 795-801.
94. Faur M., Ghalla M., Bailey S., Mateescu G., Voljin V. High resolution etchants and electrolytes for accurate revealing of surface and deep dislocations and

- precipitates in InP structures // The Conference Record of the 23rd IEEE Photovoltaics Specialists Conference. –Louisville, KY. – 1993. – P. 747-751.
95. Matsuoka T., Nagai H. Indium phosphide etchant for submicron patterns // J. Electrochem. Soc. – 1986. – Vol. 133, № 12. – P. 2485-2491.
  96. Ils P., Michel M., Forchel A., Gyuro I., Klenk M., Zielinski E. Fabrication and optical properties of InGaAs/InP quantum wires and dots with strong lateral quantization effects // J. Vac. Sci. Technol. – 1993. – Vol. 11, № 6. – P. 2584-2587.
  97. Koch T.L., Corvini P.J., Tsang W.T. Anisotropically etched deep gratings for InP/InGaAsP optical devices // J. Appl. Phys. – 1987. – Vol. 62, № 8. – P. 3461-3463.
  98. Tomashik Z.F., Danylenko S.G, Tomashik V.N. Dissolution of indium arsenide in the  $\text{HNO}_3\text{--HBr--H}_2\text{O}$  solutions // Proceeding of SPIE. – 1999. – Vol. 3890. – P. 478-485.
  99. Tomashik Z.F., Danylenko S.G., Tomashik V.M.. Dissolution of indium arsenide in nitric solutions of the hydrobromic acid // Semiconductor Physics. Quantum Electronics & Optoelectronics. – 1999. – Vol. 3, № 1. – P.80-83.
  100. Silga M., Da Silva F.W.O., Raisin C., Lassabatere L. Preparation chimique des substrates GaSb (100) en vue de l'équilibre // Vide, couches minces. – 1988. – Vol. 43, № 241. – P. 163-164.
  101. Da Silva F.W.O., Silga M., Raisin C., Lassabatere L. Study of GaSb (001) substrate chemical etching for molecular-beam epitaxy // J. Vac. Sci. Technol.– 1990. – Vol. 8, № 1. – P. 75-78.
  102. Surface treatment of indium phosphide utilizing chemical roughening of the surface: Пат. 5334284 США, МКИ 5 H OL 1 21/00 / Ngo C., Hughes Aircraft Co. – №134129; Заявл. 12.10.93.
  103. Томашик В.Н., Томашик З.Ф., Кусяк Н.В. Химическое травление нелегированного и легированного арсенида индия в растворах систем  $\text{HNO}_3\text{--HBr--диметилформаид}$  // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 2001. – Вып. 36. – С.112-117.

104. Томашик В.Н., Томашик З.Ф., Кусяк Н.В. Хімічне травлення легованого та нелегованого InAs в розчинах систем  $\text{HNO}_3$ –HBr–етиленгліколь // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 12, № 4. – С. 631-636.
105. Peiner E., Schlachetzki A. Automatic counting of etch pits in InP // J. Electron. Mater. – 1992. – Vol. 21, № 9. – P. 887-892
106. Saiton T., Mikami O. New chemical etchant for InP and GaInAsP // Electron Lett. – 1982. – Vol. 18, № 10. – P. 408-409.
107. Knauer A., Zeimer U., Sprenger R. On the correlation of lattice defects to Huber pit morphologies on (001) surface of InP // Cryst. Res. and Technol. – 1989. – Vol. 24, № 12. – P. 1245-1252.
108. Peiner E., Schlachetzki A. Automatic counting of etch pits in InP // J. Electron. Mater. – 1992. – Vol. 21, № 9. – P. 887-892.
109. Brown G.T., Cockayne B., Mac Ewan W.R. Etch features in Czochralski-grown single crystal indium phosphide // J. Mater. Sci. – 1980. – Vol. 15, № 10. – P. 2539-2549.
110. Hoflund G.B., Corallo C.F. A characterization study of the native oxide layer formed on chemically etched indium monophosphide (111) // Surf. Interface Anal. – 1986. – Vol. 9, № 1-6. – P. 319-323.
111. Akita K., Kusunoki T., Komiya S., Kotany T. Observation of etch pits produced in InP by new etchants // J. Cryst. Growth. – 1979. – Vol. 46, № 6. – P. 783-787.
112. Kohl P.A., Wolowodiak C., Ostermayer F.W. The photoelectrochemical oxidation of (100), (111) and (III) n-gallium arsenide // J. Electrochem. Soc. – 1983. – Vol. 130, № 11. – P. 2288-2293.
113. Wang Jing, Xia Ping. New dislocations etchants for indium phosphide // Bandaoti Xuebao. – 1985. – Vol. 6, № 1. – P. 98-99.
114. Huo D.T.C., Wynn J.D., Napholtz S.G., Lenzo F.R., Wilt D.P. A novel etch mask process for the etching of (011) oriented facet v-grooves in indium phosphide (100) wafers // J. Electrochem. Soc. – 1987. – Vol. 135, № 11. – P. 2850-2856.

115. Huo D.T.C., Wynn J.D., Yan M.F., Wilf D.P. InP etch pit morphologies revealed by novel HCl-based etchants // J. Electrochem. Soc. – 1989. – Vol. 136, № 6. – P. 1804-1806.
116. Смирнова Т.П., Шпурик В.Н., Белый В.И., Захарчук Н.Ф. Исследование химического состава поверхности антимонида индия // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1982. – Вып. 3, № 7. – С. 93-97.
117. Венгель П.Ф., Томашик В.Н., Фомин А.В.. Растворение InSb в растворах системы  $\text{Br}_2\text{--HBr--H}_2\text{O}$  // Неорган. материалы. – 1996. – Т. 32, № 1. – С. 23-25.
118. Segar P.R., Koval C.A., Koel B.F., Gebhard S.C. A comprehensive investigation of HCl- and  $\text{Br}_2/\text{NH}_3(\text{aq})$ -etched *p*-InP interfaces // J. Electrochem. Soc. – 1990. – Vol. 137, № 2. – P.544-552.
119. Бочкин О.И., Брук В.А., Никифорова-Денисова С.Н. Механическая обработка полупроводниковых материалов. – М. : Высшая школа, 1983. – 145 с.
120. Аннаева А.Р., Беркелиев А.Б., Конакова Р.В., Прокопенко И.В. Финишная обработка подложек из арсенида и фосфида галлия для жидкофазной эпитаксии // Неорган. материалы. – 1994. – Т. 30, № 2. – С. 322-324.
121. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. –М. : Физматгиз, 1959.–628 с.
122. Перевошиков В.Л., Гусев В.К. Гидродинамические условия полирования пластин кремния // Журн. прикл. химии. – 1970. – Т. 43, № 6. – С. 1238-1242.
123. Бондаренко С.Д., Перевошиков В.А., Гусев В.К. Химическое полирование пластин кремния в условиях повышенной скорости движения травителя // Журн. прикл. химии. – 1970. – Т. 43, № 7. – С. 1487-1491.
124. Плесков Ю. Ф., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. – М. : Наука, 1986. – 344 с.

125. Орлова Г.М., Ермолаева Т.П. Кинетические закономерности травления соединений типа  $A^{IV}B^{VI}$  // Журн. прикл. химии. – 1981. – Т. 54, № 9. – С. 1960-1963.
126. Новик Ф.С., Минц Р.С., Малков Ю.С. Применение метода симплексных решеток для построения диаграмм состав – свойство // Заводск. лабор. – 1967. – Т. 53, № 7. – С. 840-847.
127. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. – М. : Наука, 1976. – 390 с.
128. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента при исследовании многокомпонентных смесей // Заводск. лабор. – 1978. – Т. 64, № 5. – С. 45-56.
129. Новик Ф.С. Математическое планирование эксперимента в материаловедении. – М. : Изд. МИСиС., 1979. – 74 с.
130. Новик Ф.С. Планирование эксперимента на симплексе при изучении металлургических систем. – М. : Металлургия, 1985. – 256 с.
131. Томашик В.Н., Сава А.А., Томашик З.Ф., Мизецкая И.Б. Взаимодействие теллура и теллурсодержащих полупроводниковых соединений с растворами системы  $HCl-HNO_3-H_2O$  // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1988. – Т. 24, № 5. – С. 730-734.
132. Томашик В.Н., Сава А.А. Взаимодействие теллурида и теллурсодержащих полупроводниковых соединений с азотнокислыми растворами бромистоводородной кислоты // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1992. – Т. 28, № 2. – С. 324-328.
133. Немодрук А.А. Аналитическая химия сурьмы. – М. : Наука, 1978. – 222 с.
134. Ema T., Yamaguchi K., Wakasa Y., Tanaka N., Utaka M., Sakai T. Compensation effect between differential activation enthalpy and entropy in subtilisin-catalyzed kinetic resolutions of secondary alcohols // Chem. Lett. – 2000. – № 7. – P.782-783.

135. Gatzke C., Webb S.J., Fobelets K., Stradling R.A. In situ Raman spectroscopy of the selective etching of antimonides in GaSb/AlSb/InAs heterostructures // *Semicond. Sci. Tech.* – 1998. – Vol. 13. P. 399-402.
136. Belyi V.I., Smirnova T.P., Zakharchuk N.F. On the problem of elemental B<sup>V</sup> material in the interface of native oxide/A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> structures // *Thin Solid Films.* – 1984. – Vol. 113, № 2. – P. 157-164.
137. Stirland D.J., Stragham B.W. A review of etching and defect characterization of gallium arsenide substrate material // *Thin Solid Films.* – 1976. – Vol. 31, № 1-2. – P. 139- 170.
138. Горбач Т. Я., Котова Н.В., Пидлисний Е.В., Свечников С.В. Структура оксидов на поверхностях анизотропно-травленных полупроводников // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника.* – 1990. – Вып. 18. – С. 22-25.
139. Іващук А.В. Хімічне травлення поверхні арсеніду галію перед нанесенням металізації омичних контактів // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2001. – Т. 2, № 1. – С. 125-130.
140. Коган Б.И., Вергиновская О.В., Славиновская И.М. Галлий. Технология, применение, экономика. – М. : Наука, 1973. – 457 с.
141. Ерёмин Н.И. Галлий. – М. : Металлургия, 1964. – 168 с.
142. Лаврова Г.В. Исследование взаимодействия галлия и индия в лимонной кислоте: Авториф. дис. ... канд. хим. наук. – Киев, 1996. – 18 с.
143. Луфт Б.Д., Хусид Л.Б., Яссен М.Л., Милявский Ю.С.. Химическое полирование антимонида индия и галлия растворами системы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HF–молочная кислота // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1984. – Т. 20, № 8. – С. 1260-1264.
144. Хусид Л.Б., Луфт Б.Д., Яссен М.Л., Лазарев С.А. Травитель для прецизионного химического полирования монокристаллов антимонида галлия и твердых растворов на его основе // *АС СССР № 1135382.* – 1982.

145. Gladkov P., Marinova T., Krastiv V., Dinkov S. Study of a new chemical etchant for GaSb [100] and [111] substrate preparation for epitaxial growth // J. Electrochem. Soc. – 1995. – Vol. 142, № 7. – P. 2413-2417.
146. Томашик В.М., Чернюк О.С., Гриців В.І., Томашик З.Ф., Кусяк Н.В. Розчинення GaSb у розчинах системи  $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HCl--CH}_3\text{COOH}$  // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т. 4, № 3. – С. 543-546.
147. Никифорова-Денисова С.Н. Механическая и химическая обработка. – М. : Высшая школа, 1989. – 96 с.
148. Дунин-Барковский И.В., Карташова А.Н. Измерения и анализ шероховатости, волнистости и некруглости поверхности. – М. : Машиностроение, 1978. – 232 с.
149. Кусяк Н.В. Взаємодія InAs, InSb та GaAs з бромвиділяючими травильними композиціями: Дис. канд. хім. наук – Житомир, 2002. – 211 с.
150. Landolt-Bornstein New Series. Group IV: Physical Chemistry: Vol. 11. Ternary Alloy Systems. Subvolum C. Non-Ferrous Metal Systems. Pt. 1. Selected Semiconductor Systems. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. – 450 p.
151. Томашик В.М., Чернюк О.С., Гриців В.І. Взаємодія GaSb з розчинами  $\text{HNO}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$  // Оптоелектроника и полупроводниковая техника. – 2002, вып. 37 – С. 150-152.
152. Chernyuk O.S., Tomashik V.M., Grytsiv V.I., Tomashik Z.F., Kashpor V.M. Chemical dissolution of gallium antimonide in the  $\text{HNO}_3\text{--HCl--CH}_3\text{COOH}$  solutions // Proceeding of SPIE. – 2003. – Vol. 5065. – P. 246-250.
153. Томашик В.Н., Чернюк А.С., Томашик З.Ф., Грыцив В.И. Взаимодействие GaSb с растворами систем  $\text{HNO}_3\text{--HCl--органическая кислота}$  // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2003. – Т. 5, № 1. – С. 106-111.
154. Томашик З.Ф., Чернюк О.С., Томашик В.М., Гриців В.І., Кусяк Н.В. Хіміко-динамічне полірування GaAs та GaSb травильними сумішами систем  $\text{HNO}_3\text{--}$



- НСІ–розчинник // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 2005. Вып. 40. С. 162-166.
155. Чернюк О.С., Томашик З.Ф., Гриців В.І., Томашик В.М., Кашпор В. М. Хімічна взаємодія GaSb та GaAs з травильними композиціями систем  $\text{HNO}_3\text{--HBr(HCl)--H}_2\text{O}$  // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т. 4, №4. – С. 693-699.
156. Чернюк О.С., Томашик З.Ф., Томашик В.М., Гриців В.І. Хімічна взаємодія GaSb та GaAs з травильними композиціями систем  $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –органічна кислота (цитратна, тартратна та оксалатна) кислота // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 5. – С. 194-198.